



Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan
korkeakoulu

Kemian tekniikan korkeakoulu
Kemian tekniikan tutkinto-ohjelma

Toni Levo

KOBOLTTIPOHJAISET TERMOSÄHKÖISET MATERIAALIT

**Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-
insinöörin tutkintoa varten Espoossa 21.4.2015.**

Valvoja

Prof. Maarit Karppinen

Ohjaaja

FM Taneli Tiittanen



Tekijä Toni Levo

Työn nimi Kobolttipohjaiset termosähköiset materiaalit

Laitos Kemian laitos

Professuuri Epäorgaaninen kemia

Professuurikoodi Kem-35

Työn valvoja Professori Maarit Karppinen

Työn ohjaaja(t)/Työn tarkastaja(t) FM Taneli Tiittanen

Päivämäärä 21.4.2015

Sivumäärä 85

Kieli Suomi

Tämän työn tavoitteena oli tutkia Freeport Cobalt Oy:n valmistamien kobolttiyhdisteiden soveltuvuutta kahden tunnetun termosähköisen oksidin, natriumkobolttioksidin Na_xCoO_2 ja *misfit*-rakenteisen kalsiumkobolttioksidin $[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_{0,62}\text{CoO}_2$, valmistukseen. Koboltti-lähtöaineet karakterisoitiin röntgendifraktiomittausten ja Rietveld-hienonnuksen avulla. Lähtöaineiden happi- ja vesipitoisuudet määritettiin termogravimetrisesti. Kiinteän olomuodon synteessillä valmistettujen termosähköisten kobolttioksidien puhtaus, kidekoko, kationisuhteet, happipitoisuudet, Seebeck-kertoimet ja resistiivisyydet määritettiin.

Työn kirjallisuusosassa perehdytään termosähköisyyden teoriaan, kaupallisiin ja uusiin termosähköisiin materiaaleihin, termosähköisten materiaalien valmistus- ja käsittelymenetelmiin sekä karakterisointiin. Myös termosähköisten kobolttioksidien mahdollisia sovelluskohteita ja markkinanäkymiä arvioidaan.

Valmistettujen Na_xCoO_2 - ja $[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_{0,62}\text{CoO}_2$ -faasien Seebeck-kerrointen havaittiin olevan kirjallisuusarvoja suurempia. Natriumkobolttioksidien Seebeck-kerrointen arvot ovat välillä $70\text{--}127\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$ ja kalsiumkobolttioksidien välillä $132\text{--}278\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$. Myös tuotteiden resistiivisyydet ovat huomattavasti kirjallisuusarvoja suurempia, minkä vuoksi materiaalien tehotekijät jäivät pieniksi. Natriumkobolttioksidien resistiivisyydet ovat välillä $100\text{--}1500\text{ }\mu\Omega\text{m}$ ja kalsiumkobolttioksidien välillä $700\text{--}10000\text{ }\mu\Omega\text{m}$. Resistiivisyyteen vaikuttavat happipitoisuuden ja varauksenkuljettajien konsentraation lisäksi näytteen mikrorakenne.

Avainsanat koboltti, kobolttioksidi, natriumkobolttioksidi, Na_xCoO_2 , kalsiumkobolttioksidi, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, $[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_{0,62}\text{CoO}_2$, termosähköisyys

Author Toni Levo

Title of thesis Cobalt-based thermoelectric materials

Department Department of chemistry

Professorship Inorganic chemistry**Code of professorship** Kem-35

Thesis supervisor Professor Maarit Karppinen

Thesis advisor(s) / Thesis examiner(s) M.Sc. Taneli Tiittanen

Date 21.4.2015**Number of pages** 85**Language** Finnish

The purpose of this work was to examine the use of cobalt compounds produced by Freeport Cobalt, in the synthesis of two well known thermoelectric oxides, sodium cobalt oxide Na_xCoO_2 and misfit-layered calcium cobalt oxide $[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$. The cobalt starting materials were characterised by X-ray powder diffraction and Rietveld-refinement. Water and oxygen contents of the starting materials were determined by thermogravimetry. Purity, crystal size, cation stoichiometry, oxygen content, Seebeck coefficient and resistivity of the thermoelectric cobalt oxides produced by solid state synthesis, were determined.

In the literature section, the theory of thermoelectricity, commercial and novel thermoelectric materials, along with production, treatment, and characterisation methods of thermoelectric materials, are discussed. Potential applications and markets for thermoelectric cobalt oxides are reviewed.

Seebeck coefficients of the produced Na_xCoO_2 and $[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ phases were determined to be higher than literature values. Seebeck coefficients are between 70 and 127 $\mu\text{V K}^{-1}$ for sodium cobalt oxides and between 132 and 278 $\mu\text{V K}^{-1}$ for calcium cobalt oxides. Resistivities of the products are also much higher than reported earlier, which results in low power factors. Resistivity values are between 100 and 1500 $\mu\Omega\text{m}$ for sodium cobalt oxides and between 700 and 10000 $\mu\Omega\text{m}$ for calcium cobalt oxides. Resistivity is affected by oxygen content and carrier concentration, along with sample microstructure.

Keywords cobalt, cobalt oxide, sodium cobalt oxide, Na_xCoO_2 , calcium cobalt oxide, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, $[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$, thermoelectrics

ALKUSANAT

Diplomityö on tehty Freeport Cobalt Oy:lle. Haluan kiittää Freeport Cobaltin henkilökuntaa ja erityisesti tutkimuspäällikkö Janne Marjelundia ja tohtori Samuli Räsästä.

Erityiskiitokset lausun ohjaajalleni FM Taneli Tiittaselle, joka antoi paljon hyviä kommentteja työhön liittyen ja avusti minua mittauslaitteistojen toimintakuntoon saattamisessa. Kiitokset Hannu Revitzerille AAS- ja ICP-AES -mittauksista. Suuret kiitokset myös valvojalleni professori Maarit Karppiselle.

Kiitos kuuluu myös rakkaalle avopuolisolleni Anniinalle, joka kannusti ja tuki minua koko pitkän projektin ajan.

Espoossa 21.4.2015

Toni Levo

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO.....	1
KIRJALLISUUSOSA	2
2 TERMOSÄHKÖISYYTEEN LIITTYVÄT ILMIÖT.....	2
2.1 Seebeck-ilmiö.....	2
2.2 Peltier-ilmiö	4
2.3 Thomson-ilmiö	6
2.4 Termogalvanometriset ilmiöt	7
2.5 Termosähköisen materiaalin tärkeimmät ominaisuudet.....	10
3 KAUPALLISET JA UUDET TERMOSÄHKÖISET MATERIAALIT	15
4 KOBOLTTIPOHJAISET TERMOSÄHKÖISET MATERIAALIT	19
4.1 Kerrosrakenteiset kobolttioksidit	19
4.2 Skutterudiitit	23
5 TERMOSÄHKÖISTEN KOBOLTTIYHDISTEIDEN VALMISTUS	26
5.1 Kiinteän olomuodon synteesi	26
5.2 Hydroterminen synteesi	27
5.3 Sooligeelisynteesi.....	28
5.4 Termosähköisten ominaisuuksien optimointi	30
6 TERMOSÄHKÖISTEN OMINAISUUKSIEN MITTAUS	33
6.1 Seebeck-kerroin	33
6.2 Resistiivisyys	35
6.3 Lämmönjohtavuus	38
6.4 Harman-menetelmä	41
7 TERMOSÄHKÖISET ELEMENTIT KÄYTÄNNÖSSÄ	43
7.1 Elementtien sintteröinti ja liittäminen	43
7.2 Elementti kokonaisuutena sovelluksessa.....	48
7.3 Segmentoidut ja kaskadielementit	49
7.4 <i>Single-leg</i> -elementit	50
8 TERMOSÄHKÖISTEN MATERIAALIEN MARKKINAT JA SOVELLUSKOHTEET.....	51

KOKEELLINEN OSA	54
9 KOKEELLISEN OSAN JOHDANTO	54
10 TUTKIMUSMENETELMÄT JA MITTAUSTEN SUORITUS.....	54
10.1 Röntgendiffraktio	54
10.2 Termogravimetria	56
10.3 $\text{Na}_{0,75}\text{CoO}_2$ ja $[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_{0,62}\text{CoO}_2$ valmistus.....	57
10.4 Jodometrinen titraus.....	58
10.5 Atomiabsorptio- ja atomiemiissiospektroskopia.....	59
10.6 Termosähköisten ominaisuuksien mittaus.....	60
11 TUTKIMUKSEN TULOKSET	63
11.1 Lähtöaineiden röntgendiffraktioanalyysi	63
11.2 Lähtöaineiden happistoikiometria ja vesipitoisuus	64
11.3 Tuotteiden röntgendiffraktioanalyysi	65
11.4 Tuotteiden kationistoikiometria	67
11.5 Tuotteiden happistoikiometria	68
11.6 Tuotteiden termosähköiset ominaisuudet.....	73
12 TUTKIMUSTULOSTEN TARKASTELU	76
12.1 Lähtöaineet	76
12.2 Natriumkobolttioksidit	77
12.3 Kalsiumkobolttioksidit.....	81
13 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	83
14 JATKOTUTKIMUSEHDOTUKSET	84

LYHENTEET

A	absorbanssi, pinta-ala [m^2]
B	magneettivuon tiheys [T]
c	konsentraatio [mol dm^{-3}]
C	ominaislämpökapasiteetti [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]
COP	Peltier-elementin suorituskykykerroin
d	tiheys [kg m^{-3}]
e	alkeisvaraus [$1,60217657 \cdot 10^{-19} \text{C}$]
E	sähkökentän voimakkuus [V m^{-1}]
h	Planckin vakio [$6,62606957 \cdot 10^{-34} \text{m}^2 \text{kg s}^{-1}$]
I	sähkövirta [A]
J	sähkövirran tiheys [A m^{-2}]
k_B	Boltzmannin vakio [$1,3806488 \cdot 10^{-23} \text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{K}^{-1}$]
K	lämmön konduktanssi [W K^{-1}]
l	pituus [m]
L	Lorenzin luku [$\text{W } \Omega \text{K}^{-2}$]
n	elektronien konsentraatio [cm^{-3}]
N	Nernst-kerroin [$\text{V K}^{-1} \text{T}^{-1}$]
p	aukkojen konsentraatio [cm^{-3}]
P	Ettingshausen-kerroin [$\text{K m A}^{-1} \text{T}^{-1}$]
PF	termosähköisen materiaalin tehotekijä [$\text{W K}^{-2} \text{m}^{-1}$]
q	lämmönsiirtonopeus [W]
r	ympyrän säde [m]
R	resistanssi [Ω]
R_H	Hall-kerroin [$\text{m}^3 \text{C}^{-1}$]
s	johdinten etäisyys resistiivisyyden nelipistemittauksessa [m]
S	Seebeck-kerroin [V K^{-1}]
S	Righi-Leduc -kerroin [T^{-1}]
T	absoluuttinen lämpötila [K]

U	jännite [V]
Z	termosähköisen materiaalin hyvyysluku [K^{-1}]
ZT	termosähköisen materiaalin dimensioton hyvyysluku
ϵ	molaarinen absorptiviteetti [$m^2 \text{ mol}^{-1}$]
κ	lämmönjohtavuus [$W K^{-1} m^{-1}$]
κ_E	elektroninen lämmönjohtavuus [$W K^{-1} m^{-1}$]
κ_L	kidehilan lämmönjohtavuus [$W K^{-1} m^{-1}$]
λ	lämmön diffusiivisuus [$m^2 s^{-1}$]
μ_e	elektronin liikkuvuus [$m^2 V^{-1} s^{-1}$]
μ_h	aukon liikkuvuus [$m^2 V^{-1} s^{-1}$]
π	Peltier-kerroin [$W A^{-1}$]
ρ	resistiivisyys [Ωm]
σ	sähkönjohtavuus [$S m^{-1}$]
τ	Thomson-kerroin [$W m^{-1} A^{-1} K^{-1}$]

1 JOHDANTO

Kestävien ratkaisujen ja menetelmien yhä tärkeämpi rooli energiankäytössä on lisännyt kiinnostusta termosähköisiin materiaaleihin. Perinteisten koneiden heikosta hyötysuhteesta johtuen huomattava osa käytetystä energiasta karkaa lämpönä ympäristöön. Termosähköiset materiaalit voivat parantaa energiankäytön tehokkuutta muuttamalla osan hukkalämmöstä suoraan hyödylliseksi sähköenergiaksi.

Nykyisten termosähköisten materiaalien sovelluskohteita ovat esimerkiksi avaruusluotainten virrantuotto ja tehokkaan elektroniikan jäähdytys [1]. Jäähdytys ja lämmitys Peltier-elementtien avulla ovat toistaiseksi yleisin termosähköisten materiaalien kaupallinen sovelluskohde. Uudempia, tulevaisuuden sovelluskohteita ovat esimerkiksi älykkäiden rakennusten langattomat sensoriverkostot (*Wireless Sensor Networks*, WSN) ja suuren mittakaavan energian talteenotto (*Energy Harvesting*) kohteissa, jotka tuottavat paljon hukkalämpöä. Perinteisten termosähköisten materiaalien heikko tehokkuus on kuitenkin rajoittanut niiden laajaa käyttöönottoa. Tehokkaampien termosähköisten materiaalien kehittäminen mahdollistaa laaja-alaisen hukkalämmön hyödyntämisen lisäksi täysin uusia sovelluskohteita kuten älykäs vaatetus, joka tuottaa oman energiansa kehon lämmön avulla.

Tämän työn kirjallisessa osassa esitellään termosähköisyys ilmiönä ja siihen liittyvät parametrit, tarkastellaan kaupallisia termosähköisiä materiaaleja, niiden markkinoita ja sovelluskohteita sekä perehdytään kobolttia sisältävien termosähköisten materiaalien valmistusmenetelmiin. Lisäksi tutustutaan termosähköisiin elementteihin käytännössä sekä niiden valmistukseen. Työn kokeellisessa osassa valmistetaan kahta hyvin tunnettua termosähköistä materiaalia, natriumkobolttioksidia $\text{Na}_{0,75}\text{CoO}_2$ ja *misfit*-kerrosrakenteista kalsiumkobolttioksidia $[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_{0,62}\text{CoO}_2$, Freeport Cobaltin tuotteista. Sekä lähtöaineet että tuotteet karakterisoidaan ja tuotteiden termosähköiset ominaisuudet määritetään, tavoitteena tutkia kyseisten lähtöaineiden sopivuutta termosähköisten kobolttioksidien valmistamiseen.

KIRJALLISUUSOSA

2 TERMOSÄHKÖISYYTEEN LIITTYVÄT ILMIÖT

Termosähköisyys tarkoittaa lämpötilaerosta johtuvaa jännitteen syntymistä tai vastaavasti sähkövirran aiheuttamaa lämpötilan muutosta materiaalissa. Termosähköisyyteen liittyy useita sähkömagneettisia ja termisiä ilmiöitä, joiden ymmärtäminen on olennaista tehokkaiden termosähköisten materiaalien valmistamiseksi. Samat ilmiöt esiintyvät sekä metalleissa että puolijohteissa, mutta käytännön sovelluksiin tarpeeksi tehokkaat termosähköiset materiaalit ovat tyypillisesti puolijohteita. Tässä työssä keskitytään termosähköisiin puolijohdemateriaaleihin. Aluksi esitellään termosähköisyyteen liittyvät ilmiöt ja perehdytään tärkeimpiin parametreihin ja teoriaan.

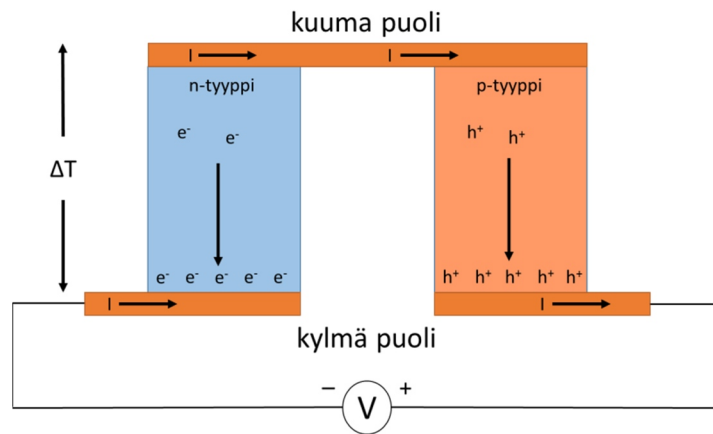
2.1 Seebeck-ilmiö

Seebeck-ilmiön löysi vuonna 1821 Thomas Seebeck. Seebeck-ilmiössä lämpötilagradientti aiheuttaa johtimessa varauksenkuljettajien liikkeen kohti heikompaa lämpöliikettä eli matalammassa lämpötilassa olevaa päätä. Materiaalista riippuen elektronien tai aukkojen keraantuminen johteen kylmään päähän aiheuttaa varauksenkuljettajien konsentraatio-gradientin ja johteen yli syntyy jännite. Yleensä termosähköisessä kytkennässä käytetään sekä n- että p-tyyppin puolijohdetta, mutta on mahdollista valmistaa toimiva termosähköinen elementti vain yhdestä materiaalista eli niin sanottu *single-leg* -elementti.

Kun positiiviset varauksenkuljettajat eli aukot ovat enemmistövarauksenkuljettajia, kyseessä on p-tyyppin puolijohde. Seebeck-ilmiössä p-tyyppin puolijohteen kylmään päähän keraantyy positiivinen varaus. Toisin sanoen p-tyyppin puolijohteen kylmä pää on aina korkeammassa potentiaalissa kuin kuuma pää. Kun enemmistövarauksenkuljettajia ovat elektronit, puolijohteen kylmään päähän keraantyy negatiivinen varaus. Näin ollen n-tyyppin materiaalin kylmä pää on aina kuumaa päätä alemmassa potentiaalissa. Puolijohteen enemmistö-

varauksenkuljettajien tyyppi voidaan siis määrittää kuumentamalla kappaleen toista päätä ja mittaamalla syntyvä jännite.

Kytkemällä n- ja p-tyyppin puolijohde-elementtejä sähköisesti sarjaan ja termisesti rinnan voidaan rakentaa termosähköinen elementti, joka tuottaa kylmän ja kuuman puolen välisestä lämpötilaerosta käyttökelpoisen jännitteen. Seebeck-ilmiötä havainnollistava kaaviokuva kahden puolijohde-elementin termosähköisestä kytkennästä on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Seebeck-ilmiö eri tyyppisten puolijohdeiden liitoksessa. Puolijohde-elementit on kytketty sähköisesti sarjaan ja termisesti rinnan.

Seebeck-kerroin on p-tyyppin materiaaleilla positiivinen ja n-tyyppin materiaaleilla negatiivinen. Sulkemalla piiri ulkoisella kuormalla voidaan hyödyntää lämpötilaeron aiheuttama sähkövirta. Kun kuvassa 1 esitettyjä termosähköisiä elementtipareja kytketään suuri määrä sarjaan, ensimmäisen ja viimeisen elementtiparin välinen ulostulojännite saadaan yksittäisten elementtien tuottamien jännitteiden aritmeettisena summana. Lisäämällä elementtien määrää voidaan siis kasvattaa ulostulojännitettä.

Seebeck-kerroin on termosähköisen materiaalin tärkein ominaisuus. Seebeck-kerroin määritellään jännitteen U muutoksena näytteen päiden välillä vallitsevaa lämpötilaeroa ΔT kohden ja sen SI-yksikkö on $V K^{-1}$:

$$S = \frac{U}{\Delta T} \quad (1)$$

Seebeck-kerroin kertoo, kuinka suuren jännitteen termosähköinen materiaali tuottaa yhden kelvinasteen lämpötilaeroa kohden. Kun materiaali sisältää vain positiivisia (p-tyyppin puolijohdemateriaali) tai negatiivisia (n-tyyppin puolijohdemateriaali) varauksenkuljettajia, Seebeck-kerroin saa suuren arvon [2]. Käytännössä tämä tarkoittaa seostettuja puolijohteita. Intrinsiikkisissä puolijohteissa, kuten pii, positiivisten ja negatiivisten varauksenkuljettajien konsentraatiot ovat yhtä suuret. Näin ollen intrinsiikkisessä puolijohteessa molemmat varauksenkuljettajat diffundoituvat kappaleen kylmään päähän, jolloin kylmään päähän kerääntyvä kokonaisvaraus on nolla. Seebeck-kerroin on materiaalikohtainen ominaisuus ja pätee pienillä lämpötilaeroilla [2].

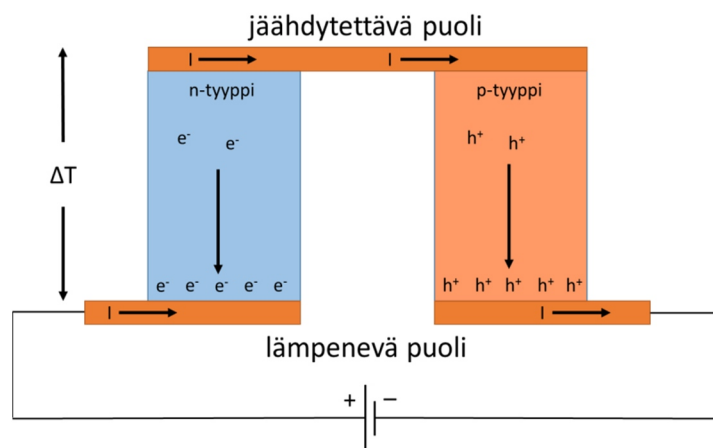
2.2 Peltier-ilmiö

Termosähköisiä materiaaleja voidaan käyttää sähköntuotannon lisäksi myös päinvastoin eli jäähdyttämiseen tai lämmittämiseen sähkövirran avulla. Peltier-ilmiössä sähkövirta eli varauksenkuljettajien liike aiheuttaa lämpövuon varauksenkuljettajien liikesuuntaan. Ilmiön löysi vuonna 1834 ranskalainen Jean Charles Athanase Peltier. Peltier-ilmiön hyödyntäminen jäähdytys- ja lämmityssovelluksissa on edelleen termosähköisten materiaalien yleisin käyttökohde.

Peltier-ilmiön voi ymmärtää varauksenkuljettajien energiamuutoksen avulla. Varauksenkuljettajan kulkiessa johdinmateriaalista toiseen sen energia muuttuu. Eri johdinmateriaaleissa kulkevien elektronien energiatasojen erotuksen verran lämpöenergiaa vapautuu tai absorboituu riippuen siitä, kumpaan suuntaan johdinten liitoskohdan yli kuljetaan. Vastaavasti johdinliitoksen kuumentaminen antaa varauksenkuljettajille lisäenergiaa, jonka avulla ne pääsevät kulkemaan johdinten liitoskohdan yli korkeammalle energiatasolle. [3] Varauksenkuljettajien energian muutosta Peltier-ilmiössä voi verrata esimerkiksi venturiputkessa virtaavan fluidin nopeuden muutokseen. Kapenevassa putkessa virtaavan fluidin nopeus kasvaa ja paine laskee putken poikkipinta-alan pienentyessä. Putken

kapeampi osa, jossa yksittäisen fluidimolekyylin liike-energia on suurempi, vastaa varauksen-
kuljettajalle johdinparin materiaalia, jossa varauksenkuljettajan energia on suurempi.

Peltier-ilmiön esiintyessä p-tyyppin puolijohteessa lämpövuoto syntyy sähkövirran eli
positiivisen varauksen liikesuuntaan ja n-tyyppin puolijohteessa sähkövirran suuntaa vastaan.
Ulkoisen jännitelähteen avulla varauksenkuljettajat voidaan pakottaa kohti kuumaa puolta,
jolloin kylmä puoli jäähtyy. Kaaviokuva Peltier-ilmiöstä erityyppisten puolijohteiden
liitoksessa on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Peltier-ilmiö erityyppisten puolijohteiden liitoksessa. Ulkoinen virtalähde pakottaa varauksenkuljettajat kulkemaan kohti elementin lämpenevää puolta.

Peltier-kerroin määritellään lämmönsiirtonopeuden q ja termoparin läpi kulkevan virran I suhteena ja sen SI-yksikkö on $W A^{-1}$:

$$\pi = \frac{q}{I} \quad (2)$$

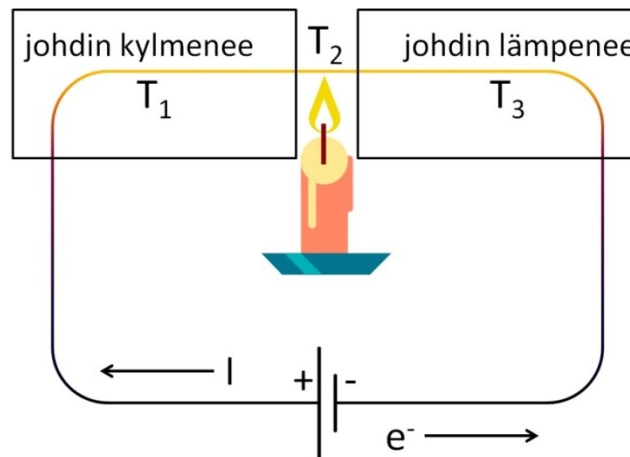
Peltier-kerroin kuvaa, kuinka tehokkaasti sähkövirta siirtää lämpöä termosähköisessä
materiaaliliitoksessa. Peltier- ja Seebeck-kertoimet liittyvät läheisesti toisiinsa Kelvin-
relaation kautta [3]:

$$\pi = ST, \quad (3)$$

jossa T = absoluuttinen lämpötila [K].

2.3 Thomson-ilmiö

Kolmas termosähköisistä ilmiöistä esiintyy sähkövirran kulkiessa homogeenisessa johteessa, jossa on pituussuuntainen lämpötilagradientti. Tämän Thomson-ilmiön löysi vuonna 1855 [3] William Thomson, joka tunnetaan myös nimellä lordi Kelvin. Thomson-ilmiössä jostakin kohdasta kuumennetussa, sähkövirtaa kuljettavassa johtimessa havaitaan kuumentamisesta ja sähkövirran aiheuttamasta Joule-lämpenemisestä erilliset lämpötilan muutokset kuumentetun kohdan eri puolilla. Puolella jolla varauksenkuljettajat lähestyvät kuumentettua kohtaa, havaitaan ylimääräistä lämpenemistä. Kuumennetun kohdan puolella, jolla varauksenkuljettajat loittonevat, johdin viilenee verrattuna vastakkaiseen puoleen. Thomson-ilmiötä havainnollistaa kuva 3.



Kuva 3. Thomson-ilmiö. Varauksenkuljettajien lähestyessä kuumentettua osaa johdin lämpenee alueella, jolla on lämpötilagradientti. Varauksenkuljettajien loittoutuessa kuumentetulta alueelta, johdin kylmenee lämpötilagradientin alueella. Thomson-ilmiön vaikutuksesta $T_1 < T_3 < T_2$, kun T_1 ja T_3 mitataan samalta etäisyydeltä kuumentettavasta kohdasta.

Thomson-ilmiö johtuu kuumentetun kohdan voimakkaammasta lämpöliikkeestä, joka aiheuttaa varauksenkuljettajien törmäyksien lisääntymisen, vastustaen varauksenkuljettajien etenemistä. Vastaavasti kuumen kohdan puolella, jolla varauksenkuljettajat loittonevat,

voimakas lämpöliike edistää varauksenkuljettajien poistumista, jolloin niiden mukanaan kuljettama lämpöenergia poistuu. Thomson-ilmiön aiheuttama lämpeneminen tai jäähtyminen tapahtuu erillään normaalista sähkövirran aiheuttamasta Joule-lämpenemisestä, jonka aiheuttaa johdinmateriaalin resistanssi. Thomson-kerroin määritellään lämmönsiirtonopeutena [W] pituusyksikköä [m], virtayksikköä [A] ja lämpötilagradientin yksikköä [K] kohti:

$$\tau = \frac{q}{I \Delta T} \quad (4)$$

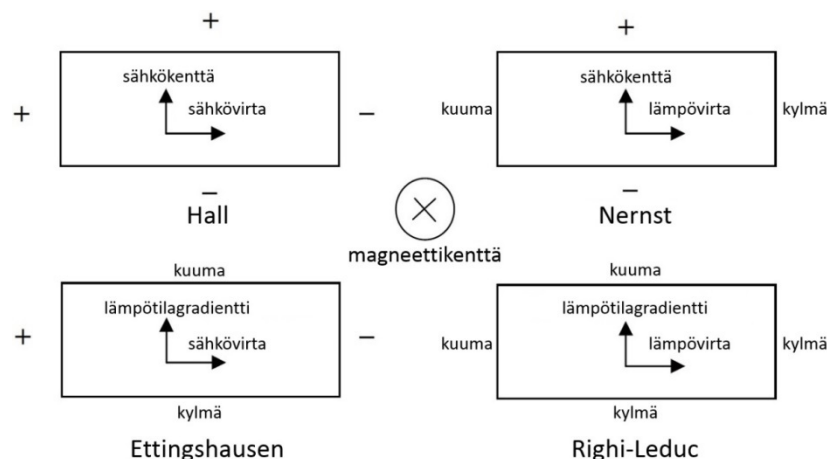
Kaikki kolme termosähköisyyteen liittyvää kerrointa liittyvät toisiinsa Kelvin-relaatioiden kautta. Kuten Peltier-kerroin, myös Thomson-kerroin voidaan ilmaista Seebeck-kertoimen avulla [3]:

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (5)$$

jossa T = absoluuttinen lämpötila [K].

2.4 Termogalvanometriset ilmiöt

Magneettikentässä liikkuvaan varaukselliseen hiukkaseen kohdistuu voima, joka on kohtisuorassa sekä hiukkasen kulkusuuntaa että magneettikentän suuntaa vastaan. Termosähköisen materiaalin sähkön- ja lämmönjohtavuus sekä Seebeck- ja Peltier-kerroin muuttuvat magneettikentässä [3]. Kun termosähköinen materiaali asetetaan magneettikenttään, havaitaan neljä erilaista materiaalin sisäisiin sähkökenttiin ja lämpövirtoihin liittyvää ilmiötä. Hall-, Nernst-, Ettingshausen- ja Righi-Leduc -ilmiöitä kutsutaan poikittaisiksi termogalvanometrisiksi ilmiöiksi, koska niiden aiheuttamat sähkökentät ja lämpötilagradientit ovat aina kohtisuorassa sekä magneettikenttää että ilmiön aiheuttavaa sähkö- tai lämpövirtaa vastaan. Poikittaisia termogalvanometrisiä ilmiöitä havainnollistaa kuva 4.



Kuva 4. Poikittaiset termogalvanometriset ilmiöt. Ilmiön aiheuttamaa vaikutusta kuvaavat pystysuorat nuolet. Ilmiön aiheuttavat magneettikenttä ja vaakasuoran nuolen suuntainen sähkö- tai lämpövirta. Kun ilmiöiden vaikutukset ovat pystysuoran nuolen suuntaisia, vastaavat kertoimet ovat positiivisia [3]. Muokattu lähteestä [3].

Hall-ilmiössä sähkövirtaa kuljettavaa johdinta kohtisuorassa oleva magneettikenttä kohdistaa liikkuviin varauksenkuljettajiin voiman, joka on kohtisuorassa sekä sähkövirran että magneettikentän suuntaa vastaan. Seurauksena osa varauksenkuljettajista kerääntyy johtimen reunan läheisyyteen ja johtimeen muodostuu virran kulkusuuntaa ja magneettikentän suuntaa vastaan kohtisuorassa oleva sähkökenttä. Hall-kerroin määritellään yksinkertaisimmillaan indusoituvan poikittaisen sähkökentän voimakkuutena [V m^{-1}] johtimessa kulkevaa virrantiheyttä [A m^{-2}] ja magneettivuon tiheyttä [T] kohti:

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B_z} \quad (6)$$

Hall-kertoimen SI-yksikkö on $\text{m}^3 \text{C}^{-1}$. Alaindeksit x , y ja z kuvaavat Hall-kertoimen määrittävien suureiden eri suuntia. Puolijohteissa Hall-kertoimen arvo riippuu elektronien ja aukkojen konsentraatioista n ja p sekä varauksenkuljettajien liikkuvuuksista μ_h (aukot) ja μ_e (elektronit):

$$R_H = \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{e(p\mu_h + n\mu_e)^2} \quad (7)$$

jossa e = alkeisvaraus [C]. Myös Nernst-ilmiössä (kuva 4) johteeseen syntyy poikittainen sähkökenttä, mutta ilmiön aiheuttaa sähkövirran sijaan lämpötilagradientti eli toisin sanoen lämpövirta. Nernst-kerroin määritellään [3]:

$$|N| = \frac{E_y}{B_z dT/dx} \quad (8)$$

Yhtälön (8) perusteella Nernst-kerroin saadaan jakamalla y-suuntainen sähkökentän voimakkuus [$V\ m^{-1}$] z-suuntaisen magneettivuon tiheyden [T] ja x-suuntaisen lämpötilagradientin [$K\ m^{-1}$] tulolla. Nernst-kertoimen SI-yksikkö on $V\ K^{-1}\ T^{-1}$. Toisin kuin Hall-kertoimen, Nernst-kertoimen etumerkki ei riipu siitä, ovatko varauksenkuljettajat positiivisia vai negatiivisia [3]. Ettingshausen-ilmiössä pitkittäinen sähkövirta poikittaisessa magneettikentässä aiheuttaa poikittaisen lämpötilagradientin syntymisen. Ettingshausen-kerroin määritellään [3]:

$$|P| = \frac{dT/dy}{J_x B_z} \quad (9)$$

Yhtälön (9) perusteella Ettingshausen-kerroin saadaan jakamalla y-suuntainen lämpötilagradientti [$K\ m^{-1}$] x-suuntaisen virrantiheyden [$A\ m^{-2}$] ja z-suuntaisen magneettivuon tiheyden [T] tulolla. Ettingshausen-kertoimen SI-yksikkö on $K\ m\ A^{-1}\ T^{-1}$. Nernst- ja Ettingshausen-kerrointen välistä riippuvuutta kuvaa yhtälö (10):

$$|P|\kappa = |N|T, \quad (10)$$

jossa κ = materiaalin lämmönjohtavuus [$W\ K^{-1}\ m^{-1}$] ja T = absoluuttinen lämpötila [K].

Neljäs poikittaisista termogalvanometrisistä ilmiöistä on Righi-Leduc -ilmiö (kuva 4), jossa pitkittäinen lämpötilagradientti magneettikenttään sijoitetussa johteessa aiheuttaa poikittaisen lämpötilagradientin syntymisen. Righi-Leduc -kerroin saadaan yhtälöstä [3]:

$$|S| = \frac{dT/dy}{B_z dT/dx} \quad (11)$$

Righi-Leduc -kertoimen SI-yksikkö on T^{-1} . Poikittaisten termogalvanometristen ilmiöiden lisäksi tunnetaan myös Umkehr-ilmiö. Umkehr-ilmiössä termosähköisen materiaalin Seebeck-kerroin muuttuu kun magneettikentän napaisuus vaihdetaan [3]. Umkehr-ilmiö on hyvin voimakas joillakin vismutin orientaatioilla, mutta muuten harvinainen [3].

2.5 Termosähköisen materiaalin tärkeimmät ominaisuudet

Termosähköisen materiaalin suorituskyvyn tutkimiseksi täytyy kvantitatiivisesti määrittää kolme materiaalin ominaisuutta. Tärkein termosähköisen materiaalin suorituskyvyn vaikuttava tekijä on Seebeck-kerroin S . Seebeck-kertoimen lisäksi materiaalin suorituskyvyn vaikuttavat sen resistiivisyys ρ ja kokonaislämmönjohtavuus κ . Materiaali, jolla on suuri lämmönjohtavuus, ei pysty ylläpitämään Seebeck-ilmiön kannalta olennaista lämpötilaeroa. Suuri resistiivisyys taas johtaa suureen elementin resistanssiin, joka aiheuttaa Seebeck-ilmiön tuottaman sähkövirran pienentymisen Ohmin lain mukaisesti. Termosähköisten materiaalien tehokkuutta kuvataan yleisesti niin sanotun hyvyysluvun (*figure of merit*) Z avulla. Hyvyysluku riippuu materiaalin Seebeck-kertoimesta, resistiivisyydestä ja kokonaislämmönjohtavuudesta:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} = \frac{S^2}{\rho \kappa} \quad (12)$$

Kertomalla hyvyysluku absoluuttisella lämpötilalla saadaan hyödyllinen termosähköisen materiaalin tehokkuutta tietyssä lämpötilassa kuvaava dimensioton hyvyysluku:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} \quad (13)$$

Dimensioton hyvyysluku ZT on pääasiallinen termosähköisten materiaalien vertailussa käytetty parametri. Termosähköisen materiaalin hyvyysluku riippuu voimakkaimmin

Seebeck-kertoimen arvosta. Metalleille ja vahvasti seostetuille puolijohteille Seebeck-kerroin voidaan laskea Pisarenko-relaatiosta [4]:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}, \quad (14)$$

jossa k_B = Boltzmannin vakio, e = alkeisvaraus, h = Planckin vakio, m^* = varauksenkuljettajien efektiivinen massa, T = absoluuttinen lämpötila ja n = varauksenkuljettajien konsentraatio. Pisarenko-relaation avulla voidaan arvioida varauksenkuljettajien efektiivinen massa, kun Seebeck-kerroin ja varauksenkuljettajien konsentraatio tunnetaan. Toinen hyvyysluvun määrittämiseen tarvittavista parametreista, sähkönjohtavuus σ , riippuu varauksenkuljettajien konsentraatiosta varauksenkuljettajien liikkuvuuden μ kautta [4]:

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = ne\mu \quad (15)$$

Kolmas termosähköisen materiaalin hyvyyslukuun vaikuttavista parametreista, kokonaislämmönjohtavuus, on Seebeck-kerrointa ja resistiivisyyttä vähemmän riippuvainen varauksenkuljettajien konsentraatiosta [5]. Termosähköisen puolijohdemateriaalin lämmönjohtavuuden aiheuttavat varauksenkuljettajien mukanaan kuljettama lämpöenergia ja kidehilassa kulkevat lämpövärähtelyt eli fononit [4]. Toisin sanoen kokonaislämmönjohtavuus voidaan jakaa kidehilasta ja elektronirakenteesta johtuviin osiin:

$$\kappa = \kappa_E + \kappa_L \quad (16)$$

Suurin osa elektronisesta lämmönjohtavuudesta κ_E aiheutuu suoraan materiaalin sähkönjohtavuudesta ja sitä voidaan arvioida käyttäen Wiedemann-Franzin lakia [4]:

$$\kappa_E = L\sigma T = ne\mu LT, \quad (17)$$

jossa L = Lorenzin luku [$\text{W } \Omega \text{ K}^{-2}$]. Lorenzin luku määrittää elektronisen lämmönjohtavuuden suhteen materiaalin sähkönjohtavuuteen ja on riippuvainen lämpötilasta:

$$L = \frac{\kappa_E}{\sigma T} = \frac{\rho \kappa_E}{T} \quad (18)$$

Puolijohdemateriaalien elektroninen lämmönjohtavuus on kuitenkin huomattavasti pienempi kuin metallien, eivätkä ne yleensä noudata Wiedemann-Franzin lakia [6]. Puolijosteissa kidehilan lämmönjohtavuus κ_L on tyypillisesti dominoiva pienen elektronisen lämmönjohtavuuden takia [6]. Kidehilan lämmönjohtavuus κ_L voidaan usein ymmärtää rakenteellisten ominaisuuksien avulla [7]. Esimerkiksi skutterudiittirakenteisen koboltti-triantimonidin CoSb_3 rakenteen tyhjiin paikkoihin lisätyt ionit pienentävät kidehilan lämmönjohtavuutta absorboimalla kidehilassa kulkevia lämpöväärhtelyjä, fononeja. Fononit jaetaan pidemmän aallonpituuden akustisiin fononeihin ja lyhyemmän aallonpituuden optisiin fononeihin.

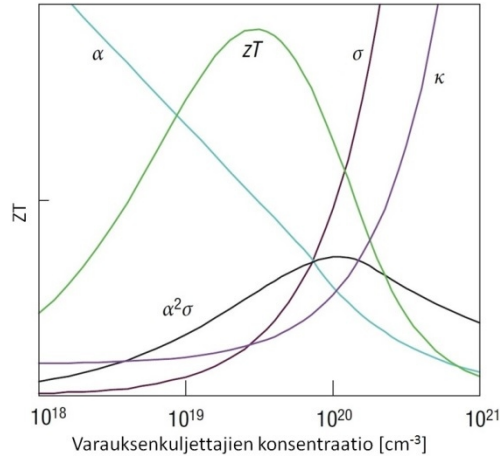
Kokonaislämmönjohtavuus on hyvyysluvun määrittämiseen tarvittavista parametreista haastavin mitattava parametri. Jos käytettävissä on ainoastaan materiaalin Seebeck-kerroin ja resistiivisyys, voidaan tehdä arvio materiaalin termosähköisestä tehokkuudesta niin sanotun tehotekijän (*power factor*, PF) avulla. Tehotekijä sisältää varauksenkuljettajien konsentraatiosta eniten riippuvat ominaisuudet, Seebeck-kertoimen ja resistiivisyyden [5]:

$$\text{PF} = \frac{S^2}{\rho} = S^2 \sigma \quad (19)$$

Termosähköisen tehotekijän SI-yksikkö on $\text{W K}^{-2} \text{ m}^{-1}$.

Varauksenkuljettajien konsentraatio on keskeinen parametri termosähköisten materiaalien suunnittelussa. Useimmat termosähköiset materiaalit toimivat optimaalisesti, kun varauksenkuljettajien konsentraatio on välillä 10^{19} – 10^{21} cm^{-3} [2, 4]. Termosähköisen materiaalin hyvyysluvulla on aina maksimi jollakin tietyllä varauksenkuljettajien konsentraatiolla [8].

Seebeck-kertoimen, sähkönjohtavuuden, lämmönjohtavuuden, hyvyysluvun ja tehotekijän välisiä riippuvuuksia varauksenkuljettajien konsentraation funktiona havainnollistaa kuva 5.



Kuva 5. Hyvyysluvun (ZT 0–1), Seebeck-kertoimen (S 0–500 $\mu V K^{-1}$), sähkönjohtavuuden (σ 0–5000 $S cm^{-1}$), lämmönjohtavuuden (κ 0–10 $W K^{-1} m^{-1}$) ja tehotekijän väliset riippuvuudet varauksenkuljettajien konsentraation funktiona. Muokattu lähteestä [4].

Kuvasta 5 havaitaan, että sähkönjohtavuus ja lämmönjohtavuus kasvavat voimakkaasti varauksenkuljettajien konsentraation ylittäessä arvon $10^{19} cm^{-3}$. Sähkönjohtavuus alkaa kasvaa hieman ennen lämmönjohtavuutta. Seebeck-kerroin saa korkeimmat arvonsa pienillä varauksenkuljettajien konsentraatioilla. Lämmönjohtavuuden huomiotta jättävän tehotekijän maksimi sijaitsee korkeammalla varauksenkuljettajien konsentraatiolla kuin hyvyysluvun maksimi. Alle $10^{19} cm^{-3}$ konsentraatioilla sähkönjohtavuus ei ole riittävän suuri korkean hyvyysluvun saavuttamiseksi. Toisaalta yli $10^{20} cm^{-3}$ konsentraatioilla elektronisen lämmönjohtavuuden voimakas kasvu pienentää hyvyysluvun arvoa. Tästä syystä termosähköisten materiaalien valmistuksessa keskitytään tyypillisesti optimoimaan varauksenkuljettajien konsentraatio ja samalla minimoimaan kidehilasta aiheutuva lämmönjohtavuus κ_L , joka on puolijohdemateriaaleilla dominoiva lämmönjohtavuuden tyyppi.

Termosähköisissä jäähdytyssovelluksissa Peltier-ilmiön tuottamaa jäähdytysvaikutusta vastustavat jäähdytys-elementin lämmönjohtavuus ja sähkövirran aiheuttama Joule-lämpeneminen [9]. Peltier-elementin tehokkuutta kuvaa niin sanottu suorituskykykerroin (*Coefficient of Performance, COP*), joka optimoidulle systeemille määritellään [10]:

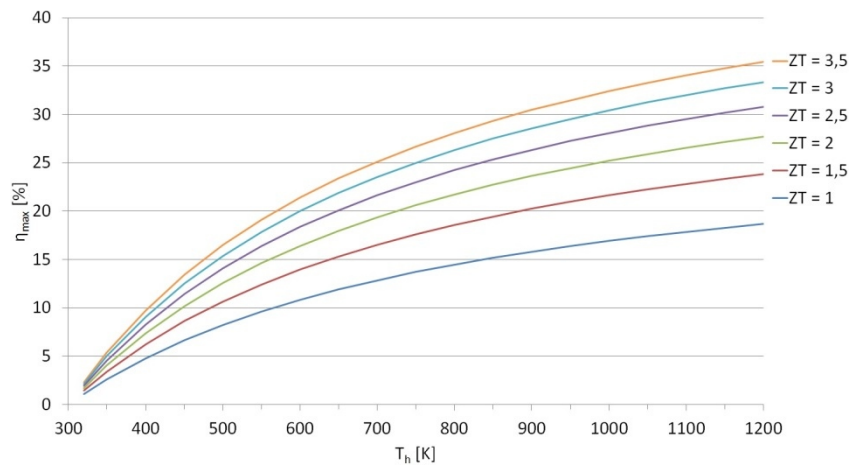
$$\text{COP} = \frac{T_c \sqrt{1 + ZT} - T_h}{(T_c - T_h)(1 + \sqrt{1 + ZT})}, \quad (20)$$

jossa T_c ja T_h ovat kylmän ja kuuman puolen absoluuttiset lämpötilat [K].

Termosähköisten kobolttioksidien kannalta jäähdytystä tärkeämpi sovelluskohde on sähkön-
tuotanto kuumista hukkalämpöä tuottavista kohteista. Termosähköisen sähköntuotannon
suurin mahdollinen konversiotehokkuus määritellään [10]:

$$\eta_{\max} = \frac{(T_h - T_c)(\sqrt{1 + ZT} - 1)}{T_c + T_h \sqrt{1 + ZT}} \quad (21)$$

Yhtälön 21 avulla voidaan arvioida termoparin suurin tehokkuus kuuman puolen lämpötilan
funktiona eri hyvyyslukuilla, kun kylmän puolen lämpötila on 300 K [10]. Muutamilla eri
hyvyyslukuilla laskettu suurin mahdollinen tehokkuus kuuman puolen lämpötilan funktiona
on esitetty kuvassa 6.



Kuva 6. Termosähköisen sähköntuotannon suurin mahdollinen tehokkuus eri ZT-arvoilla kuuman puolen lämpötilan funktiona. Kylmän puolen lämpötilan oletetaan olevan 300 K.

Kuvasta 6 havaitaan, että termoparin, jonka hyvyysluku on 1, konversiotehokkuus 100 K lämpötilaerolla on vain 5 %. Todellisuudessa materiaalien hyvyysluvut eivät ole vakioita lämpötilan funktiona, koska Seebeck-kerroin, resistiivisyys ja lämmönjohtavuus riippuvat

lämpötilasta. Lisäksi lämpötilan kasvattaminen muuttaa varauksenkuljettajien konsentraatiota nostamalla intrinsiikkisiä varauksenkuljettajia johtavuusvyölle. Konversiotehokkuuden parantaminen edellyttää joko hyvyysluvun tai lämpötilagradientin kasvattamista. Käytännössä täytyy parantaa tunnettujen materiaalien hyvyyslukuja tai löytää uusia korkeissa lämpötiloissa vakaita materiaaleja, joilla on riittävän korkeat hyvyysluvut.

3 KAUPALLISET JA UUDET TERMOSÄHKÖISET MATERIAALIT

Nykyään kaupallisessa käytössä olevat, pääasiassa telluridipohjaiset termosähköiset materiaalit on tunnettu jo pitkään. Nykyiset sovelluskohteet rajoittuvat lähinnä jäähdytys-elementteihin ja pienimuotoiseen sähköntuotantoon. Molempiin sovelluskohteisiin tarvitaan omanlaisensa räätälöidyt materiaalit. Termosähköisten materiaalien tutkimus on viime vuosina keskittynyt uusien materiaalien kehittämiseen ja tunnettujen materiaalien muokkamiseen esimerkiksi kvanttikaivojen, nanolankojen, nanopartikkelien, ohutkalvojen ja nanokomposiittien avulla [10]. Tässä luvussa vertaillaan nykyään Peltier-elementeissä ja sähköntuotannossa käytettyjä ja uusia mielenkiintoisia termosähköisiä materiaaleja ja niiden ominaisuuksia.

Perinteisesti käytännön sovelluksiin kelpaavien termosähköisten materiaalien hyvyysluku on ollut omalla käyttölämpötila-alueellaan suuruusluokkaa 1 [11]. Lähellä huoneenlämpötilaa toimiviin sovelluksiin vismuttitteluridi on ollut paras kaupallinen materiaali jo pitkään tyypillisesti hyvyysluvuilla 0,8–1,1 [1]. Nykyään vismuttitteluridiin perustuvilla materiaaleilla on saavutettu huoneenlämpötilassa hyvyysluku 1,56 [12]. Muita perinteisiä termosähköisiä materiaaleja käyttölämpötiloineen ja hyvyyslukuineen on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Perinteisten termosähköisten materiaalien tyyppejä ja optimaalisia käyttölämpötiloja hyvyyslukuineen [10].

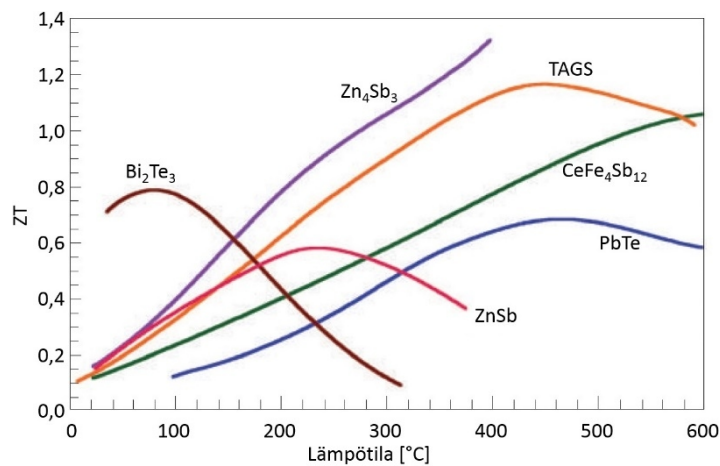
	Bi-Sb	Bi ₂ Te ₃ - Sb ₂ Te ₃	(Bi,Sb) ₂ (Te,Sb) ₃	PbTe	Te-Ag- Ge-Sb	Si-Ge
Tyyppi	n	n, p	n, p	n	p	n, p
Optimaalinen käyttölämpötila [K]	200	< 300	300–400	700	750	1000
Hyvyysluku ZT	1,1*	0,8	0,9	0,8	1,1	0,6

* arvo mitattu magneettikentässä

Mikään taulukon 1 materiaaleista ei ole tehokas lämpötilavälillä 400–700 K [10]. Sopivan käyttölämpötilan osalta kerroksellisten kobolttioksidien kanssa kilpailevat lyijytelluridi ja TAGS (Te Ag Ge Sb) -seokset. Lyijytelluridin ominaisuuksia on saatu viime vuosina parannettua huomattavasti optimaalisella seostuksella ja hyvyysluku 1,4 on saavutettu sekä n- että p-tyypin lyijytelluridille [13]. Telluridipohjaiset materiaalit eivät kuitenkaan kestä hapettavia olosuhteita, joten niitä pyritään korvaamaan paremmilla materiaaleilla [14]. Lupaavia vaihtoehtoja ovat kerrosrakenteisten kobolttioksidien lisäksi kobolttiantimonidiin CoSb₃ perustuvat täytetyt skutterudiitit ja Mg₂Si-Mg₂Sn -seokset [14].

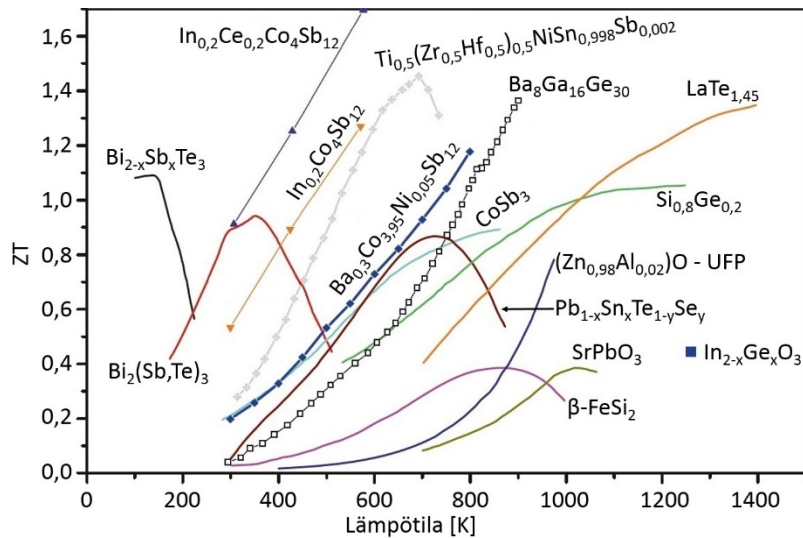
Nykyään kerrosrakenteiset kobolttioksidit eivät vielä pysty haastamaan perinteisiä materiaaleja tehokkuuteen suhteen. Tyypilliset hyvyyslukujen arvot ovat suuruusluokkaa 0,01 kalsiumkobolttioksidille [15] ja 0,0005–0,001 natriumkobolttioksidille [16]. Puhtaalla natriumkobolttioksidilla ja Na_{0,77}CoO₂/Ca₃Co₄O₉ -komposiiteilla on saavutettu myös hyvyysluku 0,3 noin 650 °C lämpötilassa [17]. Pienen tehokkuuden lisäksi kobolttioksideihin perustuvien termosähköisten materiaalien heikkous on n-tyypin materiaalien puuttuminen. Kaikki termosähköiset kobolttioksidit ovat p-tyyppiä. Kerrosrakenteisiin kobolttioksideihin perustuvia kaupallisia tuotteita on kuitenkin jo saatavilla. Esimerkiksi kuluttajamarkkinoille tarkoitettuja retkiastioita, joiden avulla voi ladata kannettavaa elektroniikkaa [18] ja teollisuuteen tarkoitettuja, useiden satojen wattien tehon tuottavia termosähköisiä generaattoreita [19] markkinoi japanilainen TES New Energy.

Korkean hyvyysluvun omaavia materiaaleja on löydetty useista erilaisista materiaalityypistä kuten oksideista, nanorakenteisista materiaaleista, skutterudiiteista, klatraateista ja Zintl-faaseista [1]. Yksi tehokkaimmista tänä päivänä tunnetuista termosähköisistä materiaaleista on Zintl-faaseihin kuuluva sinkkiantimonidi Zn_4Sb_3 [7]. Sen hyvät ominaisuudet johtuvat elektronirakenteesta ja erittäin pienestä lämmönjohtavuudesta, joka on alle $0,6 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ lämpötilavälillä 140–400 °C [7]. Sinkkiantimonidin hyvyysluku verrattuna muutamiin muihin termosähköisiin materiaaleihin on esitetty kuvassa 7.



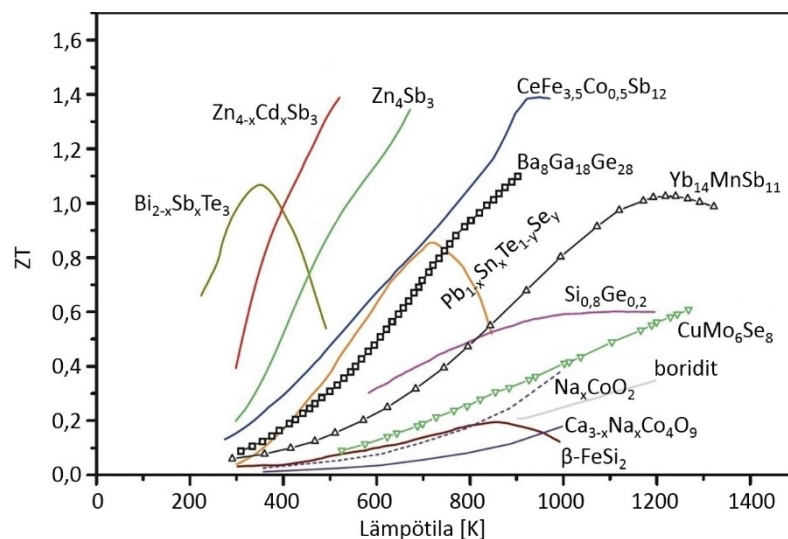
Kuva 7. Erilaisten termosähköisten materiaalien hyvyyslukuja. Muokattu lähteestä [7].

Kuvan 7 perusteella sinkkiantimonidi on tehokas termosähköinen materiaali lämpötilavälillä 200–400 °C. Zn_4Sb_3 -faasi kuitenkin hajoaa jo alle 500 K lämpötilassa [20], joten stabiili-suudessa sinkkiantimonidi ei pysty kilpailemaan kerrosrakenteisten kobolttioksidien kanssa. Eräs toinen paljon tutkittu termosähköisten materiaalien ryhmä ovat tyypin $\text{A}_8\text{Y}_{16}\text{X}_{30}$ klatraatit, joissa A on elektropositiivinen alkuaine sekä X ja Y yleensä gallium ja germanium [10]. Termosähköiset klatraatit ja puoli-Heusler -metalliseokset eivät kuitenkaan usein sisällä kobolttia. Parhaiden nykyään tunnettujen n-tyypin termosähköisten materiaalien hyvyyslukuja on esitetty kuvassa 8.



Kuva 8. Parhaiden n-tyyppin termosähköisten materiaalien hyvyyslukuja. UFP on lyhenne sanoista *Ultra Fine Particles*. Muokattu lähteestä [10].

Kuvasta 8 havaitaan, että useiden n-tyyppin termosähköisten materiaalien hyvyysluku riippuu erittäin voimakkaasti lämpötilasta. Tästä syystä eri materiaaleilla on usein melko tarkasti rajattu optimaalinen käyttölämpötila-alue. Parhaisiin n-tyyppin materiaaleihin kuuluu useita erilaisia yhdisteitä perinteisistä tellurideista seostettuihin skutterudiitteihin, klatraatteihin ja perovskiitteihin. Kuvassa 9 on esitetty parhaiden p-tyyppin termosähköisten materiaalien hyvyyslukuja.



Kuva 9. Parhaiden p-tyyppin termosähköisten materiaalien hyvyyslukuja. Muokattu lähteestä [10].

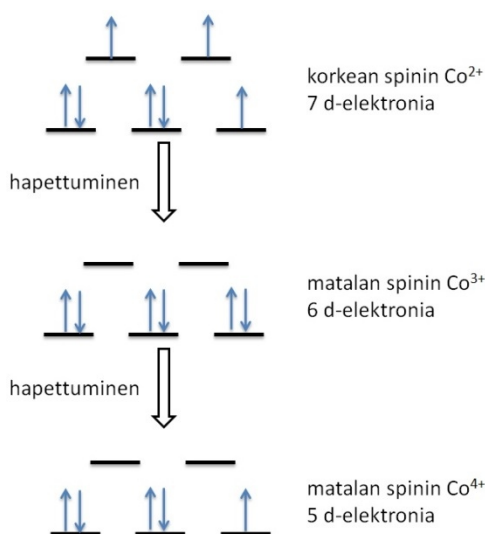
Myös p-tyyppin termosähköisten materiaalien parhaimmiston kuuluu monia erilaisia yhdisteitä. Telluridipohjaiset materiaalit, Zintl-faasit, seostetut skutterudiitit ja klatraatit ovat edustettuna. Mukana ovat myös kerrosrakenteiset kalsium- ja natriumkobolttioksidi, joihin tässä työssä keskitytään. Huomattavaa on, että kummallekaan kobolttioksidille ei ole vielä saavutettu korkeaa hyvyysluvun arvoa.

4 KOBOLTTIPOHJAISET TERMOSÄHKÖISET MATERIAALIT

Kobolttiin perustuvat termosähköiset materiaalit jakautuvat karkeasti kahteen pääryhmään: kerrosrakenteisiin kobolttioksideihin ja skutterudiitteihin. Tässä luvussa tarkastellaan erilaisia kobolttipohjaisia termosähköisiä materiaaleja ja syitä niiden termosähköisiin ominaisuuksiin.

4.1 Kerrosrakenteiset kobolttioksidit

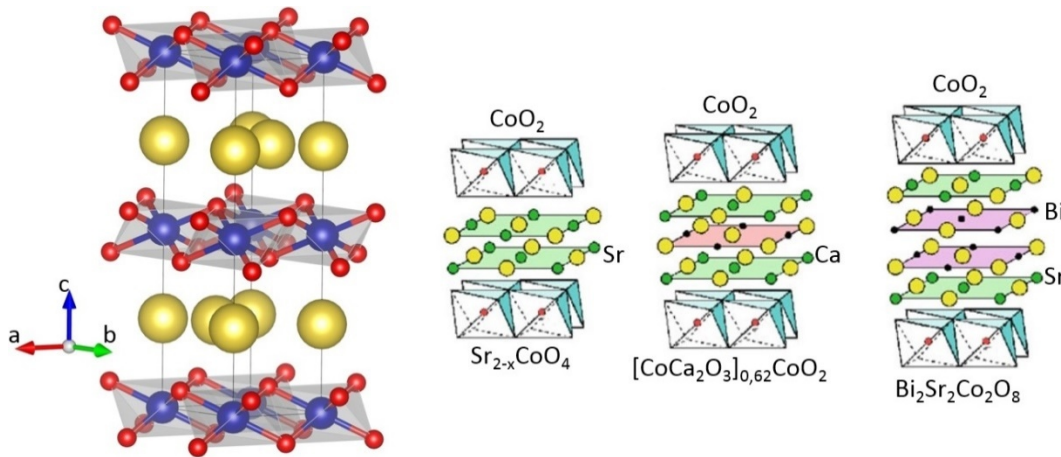
Koboltti on ferromagneettinen 3d-siirtymämetalli, jonka yleisimmät hapetusluvut ovat +2 ja +3. Kahdenarvoisena koboltti on lähes aina korkean spinin tilassa ja kolmenarvoisena matalan spinin tilassa. [21] Kahden-, kolmen- ja neljänarvoisen koboltin elektronirakenteita havainnollistaa kuva 10.



Kuva 10. Kahden-, kolmen- ja neljänarvoisen koboltin elektronirakenne. Muokattu lähteestä [21].

Kahdenarvoisen koboltin seitsemästä d-elektronista yhden poistaminen aiheuttaa jäljelle jääneiden kuuden d-elektronin asettumisen alemmalle energiatilalle. Kahdenarvoisen koboltin hapettaminen kolmenarvoiseksi kasvattaa voimakkaasti kidekentän stabilisaatio-energiaa [21].

Kaikki kerrosrakenteiset kobolttioksidit ovat hyviä termosähköisiä materiaaleja korkeissa lämpötiloissa [22]. Oksidit soveltuvat erityisen hyvin korkeiden lämpötilojen sovelluskohteisiin, koska ne ovat stabiileja perinteisten termosähköisten materiaalien hajoamislämpötiloja huomattavasti korkeammassa lämpötiloissa. Kerrosrakenteisten kobolttioksidien rakenteita havainnollistaa kuva 11.



Kuva 11. Natriumkobolttioksidin ja muiden kerrosellisten kobolttioksidien rakenteita. Muokattu lähteestä [22]. Kidehilassa on kobolttioksidielle tyypillinen heksagonaalinen CoO_2 -kerros, joka tuottaa materiaaleille hyvän sähkönjohtavuuden.

Kerrosrakenteisten yhdisteiden fysikaaliset ominaisuudet ovat usein anisotrooppisia kiderakenteen kerrosten takia. Esimerkiksi natriumkobolttioksidin resistiivisyys riippuu voimakkaasti kideatasojen suunnasta [23]. Heksagonaaliset CoO_2 -kerrokset aiheuttavat materiaalin sähkönjohtavuuden. *Misfit*-rakenteisissa kobolttioksidoissa heksagonaalisten ja kuutiollisten kerrosten symmetriat ovat erilaiset, eivätkä kerrokset sovi yhteen hilaparametrien osalta. Erilaisten kerrosten yhteensopimattomuus aiheuttaa fononisirontaa kerrosten rajapinnoilla pienentäen kidehilan lämmönjohtavuutta κ_L [22]. Tästä syystä

kerroksellisten kobolttioksidien kidehilan aiheuttama lämmönjohtavuus on huomattavan alhainen [22].

Kuvassa 11 esitetyt natriumkobolttioksidi (Na_xCoO_2) [23, 24] ja kalsiumkobolttioksidi ($[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_q\text{CoO}_2$) [25] ovat hyvin tunnettuja kobolttia sisältäviä termosähköisiä materiaaleja, joita tutkitaan tämän työn kokeellisessa osassa. Kobolttin yleisimmistä hapetusluvuista poiketen koboltti esiintyy näissä yhdisteissä myös neljänarvoisena. Kiinteän olomuodon synteessillä valmistetun natriumkobolttioksidin Seebeck-kertoimeksi on raportoitu 120–170 $\mu\text{V K}^{-1}$ lämpötilavälillä 200–800 °C [16] ja 90–164 $\mu\text{V K}^{-1}$ lämpötilavälillä 25–700 °C [26]. Huoneenlämpötilassa Seebeck-kertoimen arvoksi on raportoitu myös 120 $\mu\text{V K}^{-1}$ [24].

Natriumkobolttioksidin ($\text{Na}_{0,75}\text{CoO}_2$) resistiivisyydeksi on raportoitu huoneenlämpötilassa 33 $\mu\Omega\text{m}$ [24]. Korkeammissa lämpötiloissa kirjallisuusarvot vaihtelevat enemmän ja tuloksia on raportoitu väleillä 25–33 $\mu\Omega\text{m}$ (200–800 °C) [16] ja 75–175 $\mu\Omega\text{m}$ (25–700 °C) [26]. Natriumkobolttioksidin lämmönjohtavuudeksi lämpötilavälillä 200–800 °C on raportoitu arvoja välillä 1,6–1,7 $\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$ [16]. Kirjallisuusarvojen suuri vaihtelu eri tutkimusten välillä viittaa siihen, että suhteellisen pienet erot näytteen kationistoikiometriassa ja mikro-rakenteessa vaikuttavat voimakkaasti materiaalin ominaisuuksiin. Resistiivisyys vaihtelee Seebeck-kerrointa enemmän tutkimusten välillä, mikä voi johtua erilaisista synteessimenetelmistä, jälkikäsittelystä tai eroista suhteellisessa tiheydessä.

Natrium- ja kalsiumkobolttioksidien Seebeck-kertoimet ovat kirjallisuusarvojen perusteella samaa suuruusluokkaa. Tyypillisiä raportoituja arvoja kalsiumkobolttioksidille huoneenlämpötilassa ovat 120 [15], 130 [27] ja 130–160 $\mu\text{V K}^{-1}$ [25]. Korkeammissa lämpötiloissa Seebeck-kerroin kasvaa lähes lineaarisesti arvosta 120 $\mu\text{V K}^{-1}$ arvoon 180 $\mu\text{V K}^{-1}$ lämpötilavälillä 100–700 °C [28, 29]. Kalsiumkobolttioksidin resistiivisyydeksi huoneenlämpötilassa on raportoitu arvoja välillä 150 [27] – 180 [15] $\mu\Omega\text{m}$. Korkeammissa lämpötiloissa SPS (*Spark Plasma Sintering*) -sintteröidyn kalsiumkobolttioksidin resistiivisyys on suurimmillaan (120 $\mu\Omega\text{m}$) lämpötilavälillä 100–300 °C, ja laskee lähes lineaarisesti arvoon 95 $\mu\Omega\text{m}$ lämpötilan noustessa 700 °C:een [28]. SPS-sintteröinnin voidaan siis päätellä alentavan

materiaalin resistiivisyyttä, jos tutkittujen materiaalien oletetaan olevan samanlaisia. Tämä johtuu todennäköisesti SPS-sintteröinnin tuottamasta suuresta suhteellisesta tiheydestä. Zhou *et al.* raportoivat $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ -faasin resistiivisyydeksi 125–110 $\mu\Omega\text{m}$ lämpötilavälillä 200–700 °C [29]. Tärkeä havainto kiderakenteen ja resistiivisyyden välillä kalsiumkobolttioksidoissa on, että happivakanssit eivät juurikaan vaikuta positiivisten varauksenkuljettajien konsentraatioon [29]. Tämä tarkoittaa, että kiderakenteen happivakanssit ja varauksenkuljettajat synnyttävä redox-pari ovat eri kerroksissa [29]. Toisin sanoen heksagonaalinen CoO_2 -kerros on vastuussa sähkönjohtavuudesta ja happivakanssit esiintyvät kuutiollisessa $[\text{CoCa}_2\text{O}_{3-\delta}]$ -kerroksessa.

Kalsiumkobolttioksidin kohdalla lämmönjohtavuudelle raportoiduissa arvoissa on huomattavasti enemmän hajontaa kuin Seebeck-kertoimen ja resistiivisyyden arvoissa. Pienimmät kirjallisuusarvot kalsiumkobolttioksidin lämmönjohtavuudelle huoneenlämpötilassa ovat suuruusluokkaa 1,0 $\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$ [27] ja suurimmat noin 2,8 $\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$ [15]. Suhteellisella tiheydellä ja kiteiden suuntautumisella on huomattava vaikutus materiaalin ominaisuuksiin. 100–700 °C lämpötilavälillä SPS-sintteröidyn kalsiumkobolttioksidin lämmönjohtavuus on 3,0–3,3 $\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$ ja sillä on minimi noin 500 °C lämpötilassa [28]. Suurin osa lämmönjohtavuudesta johtuu heksagonaalisesta CoO_2 -kerroksesta [30]. Näin ollen kidekoon pienentämisen voisi ajatella tuottavan pienemmän kokonaislämmönjohtavuuden, koska yksittäiskiteisten CoO_2 -kerrosten koko pienenesi ja kerrosten epäjärjestys jauheessa kasvaisi.

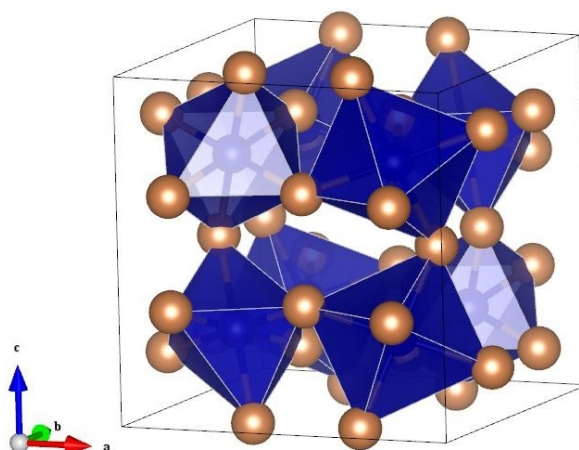
Uudenlaisia natriumkobolttioksidin kiderakennetta vastaavia kobolttioksideoja, Ln_xCoO_2 ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$), on myös tutkittu hiljattain [31]. Näiden faasien Seebeck-kertoimet ovat välillä 140–175 $\mu\text{V K}^{-1}$ lämpötilavälillä 25–300 °C [31]. Toisaalta niiden resistiivisyys on erittäin suuri verrattuna natrium- ja kalsiumkobolttioksidiin, huoneenlämpötilassa noin 25000 $\mu\Omega\text{m}$ ja 300 °C lämpötilassa noin 4000 $\mu\Omega\text{m}$ [31].

Termosähköisiin kobolttioksideihin kuuluu myös perovskiittirakenteinen LaCoO_3 [32, 33]. Kuutiollinen perovskiittirakenne voi välttää kerrosrakenteisten kobolttioksidien anisotrooppisuuden aiheuttamia ongelmia [34]. Lantaanikobolttioksidin Seebeck-kerroin on huoneen-

lämpötilassa jopa $600 \mu\text{V K}^{-1}$, mutta arvo laskee voimakkaasti lämpötilan funktiona noin arvoon $50 \mu\text{V K}^{-1}$ 300°C lämpötilassa [33]. Perovskiittirakenteinen LaCoO_3 sopii siis lähinnä huoneenlämpötilaa kylmempiin sovelluskohteisiin, toisin kuin kerrosrakenteiset kobolttioksidit.

4.2 Skutterudiitit

Kerrosrakenteiset kobolttioksidit eivät ole ainoita termosähköisiä materiaaleja, joissa koboltti on tärkeässä roolissa. Mielenkiintoisia termosähköisiä ominaisuuksia on löydetty esimerkiksi skutterudiiteista, joiden yleinen kaava on MX_3 (siirtymämetalli $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ja $\text{X} = \text{pniktogeeni}$) [35]. Skutterudiitit ja klatraatit kuuluvat materiaaliryhmään, jossa kidehila sisältää runkorakenteen ja runkorakenteen eri osissa sijaitsevia tyhjiä tiloja, häkkeitä, joihin voidaan asettaa vierasatomeja. Raskas vierasatomi häkkimäisessä rakenteessa voi värähdellä absorboiden lämpöenergiaa ja pienentäen materiaalin lämmönjohtavuutta [36]. Esimerkki skutterudiittirakenteisesta kobolttia sisältävästä termosähköisestä materiaalista on kobolttitriantimonidi, CoSb_3 [36]. Kobolttiantimonidin skutterudiittirakenne on esitetty kuvassa 12.



Kuva 12. Skutterudiittirakenteisen kobolttitriantimonidin CoSb_3 kidehila.

Kuvasta 12 havaitaan kallistuneiden CoSb_6 -oktaedrien muodostama rakenteen keskellä sijaitseva tyhjä tila. Häkkiin voidaan asettaa vierasatomeja, jolloin syntyy ternäärinen täytetty skutterudiitti $\text{A}_y\text{M}_4\text{X}_{12}$ [37]. Täytettyjen skutterudiittien lämmönjohtavuus on huomattavasti pienempi kuin binääristen skutterudiittien [10]. Monet eri ionit, esimerkiksi

K^{1+} , Na^{1+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} ja Nd^{3+} voivat täyttää skutterudiitin [10]. Täyttöaste riippuu vierasatomin A luonteesta ja voimakkaammin atomista M [10]. Täyttöaste alkalimetalleilla on suurempi kuin harvinaisilla maametalleilla [10].

Yksi täytettyjen skutterudiittien hyvistä ominaisuuksista on, että ne voidaan seostaa sekä n- että p-tyyppisiksi ja samalla saavuttaa korkea hyvyysluku samoilla lämpötila-alueilla [10]. Lisäksi runkorakenteen alkuaineiden kemiallinen samankaltaisuus tarkoittaa, että n- ja p-tyypin skutterudiiteilta voidaan odottaa samankaltaista käyttäytymistä käytännön sovelluskohteissa [10]. Toisin sanoen niiden termosähköinen yhteensopivuus on hyvä. Korkeimpia saavutettuja binääristen ja ternääristen skutterudiittien hyvyyslukuja on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Erilaisten termosähköisten skutterudiittien hyvyyslukuja ja tyyppejä (B = binäärinen, T = ternäärinen). Muokattu lähteestä [10].

	Materiaali	Tyyppi	Korkein zT	T _{zT} [K]	Lähde
B	(CoSb ₃) _{0,75} + (FeSb ₂) _{0,25}	n	0,37	773	38
B	Co _{0,94} Ni _{0,04} Sb ₃	n	0,5	750	39
B	CoSb ₃	p	0,21	600	40
B	CoSb ₃ + 4 % Te	n	0,8	750	41
B	IrSb ₃	p	0,15	800	42
T	Ba _{0,24} Co ₄ Sb _{11,87}	n	1,1	850	43
T	Ba _{0,3} Co _{3,95} Ni _{0,05} Sb ₁₂	n	1,2	800	44
T	Ca _y Co _{4-x} Ni _x Sb ₁₂	p	1	800	45
T	Ce _{0,28} Co _{2,5} Fe _{1,5} Sb ₁₂	p	1,1	800	46
T	Ce _x Fe _{3,5} Co _{0,5} Sb ₁₂	p	1,4 (1,2) ^a	870	47
T	Eu _{0,42} Co ₄ Sb _{11,37} Ge _{0,50}	n	1,1	700	48
T	In _{0,25} Co ₄ Sb ₁₂	n	1,2	570	49
T	In _{0,2} Ce _{0,2} Co ₄ Sb ₁₂	n	1,7	570	50
T	La _x Fe _{4-y} Co _y Sb ₁₂	p	1	800	51
T	Nd _x Co ₄ Sb ₁₂	n	0,45	700	52
T	Tl _x Co ₄ Sb ₁₂	n	0,2	300	53
T	Yb _{0,8} Fe _{3,4} Ni _{0,6} Sb ₁₂	p	1	800	54
T	(Ce,Yb) _{0,4} Fe ₃ CoSb ₁₂	p	1	800	55

^a Laskennallinen arvo

Erilaisia täytettyjä skutterudiitteja voidaan valmistaa huomattavan suuri määrä. Tyypillisesti näissä materiaaleissa pääraaka-aineena on antimonin lisäksi koboltti tai rauta. Jopa hyvyysluku 1,7 on saavutettu indiumilla ja ceriumilla täytetyllä kobolttipohjaisella skutterudiitilla [50]. Antimonin hinta, noin 8 \$/kg (99,65 %; 2015) [56], on melko kohtuullinen esimerkiksi täyteatomeina käytettyjen ceriumin (5 \$/g; 99,9 %; 2005) [57] ja indiumin (2–10 \$/g; 2005) [57] hintoihin. Suhteutettuna koboltin ainemäärään antimonia tarvitaan skutterudiittirakenteessa lähes neljä kertaa niin paljon kuin kalsiumia kalsium-

kobolttioksidissa. Kalsiumkobolttioksidin synteesissä ei myöskään tarvita muita metallilähtöaineita kalsiumin ja koboltin lisäksi. Kun otetaan vielä huomioon kalsiumlähtöaineiden erittäin alhaiset hinnat, 0,1–0,22 \$/kg (CaCO_3 ; 99 %; 2015) [58] tai 0,09–0,13 \$/kg (CaO ; 98 %; 2015) [59], on kalsiumkobolttioksidi selvästi edullisempi materiaali valmistaa kuin skutterudiitit.

5 TERMOSÄHKÖISTEN KOBOLTTIYHDISTEIDEN VALMISTUS

Termosähköisiä materiaaleja voidaan valmistaa useilla erilaisilla synteesimenetelmillä. Tässä luvussa esitellään yleisimpiä synteesimenetelmiä, niiden etuja ja puutteita sekä tarkastellaan erilaisia lähestymistapoja termosähköisten ominaisuuksien optimointiin.

5.1 Kiinteän olomuodon synteesi

Termosähköisiä materiaaleja voidaan valmistaa kiinteän olomuodon synteesillä eli kalsinoimalla jauhemaiset lähtöaineet korkeassa lämpötilassa. Lähtöaineina käytetään tyypillisesti karbonaatteja, oksideja ja nitraatteja, joista tuotteeseen jää ainoastaan halutut alkuaineet. Menetelmä on yksinkertainen ja mahdollistaa tarkan kationistoikiometrian säädön lisäksi synteesin erilaisissa kaasukehissä. Esimerkiksi joidenkin oksidien happipitoisuutta ja sitä kautta kationien keskimääräistä valenssia voidaan säätää muuttamalla hapen osapainetta synteesin aikana.

Tärkeimpiä parametreja kiinteän olomuodon synteesissä ovat synteesilämpötila ja -aika, lähtöaineiden partikkelikoko ja käytetty kaasukehä. Myös painetta muuttamalla voidaan vaikuttaa syntyviin tuotteisiin. Synteesilämpötila ja synteesiaika määräävät muodostuvat faasit ja niiden suhteellisen määrän tuotteessa. Synteesilämpötilaa ja -aikaa optimoimalla voidaan huomattavasti vähentää tuotteeseen muodostuvien epäpuhtausfaasien määrää. Pitkälle optimoidulla kiinteän olomuodon synteesillä voidaan usein valmistaa täysin puhdasta ja homogeenistä tuotetta.

Synteesiin tarvittava aika riippuu lämpötilan lisäksi lähtöaineiden partikkelikoosta. Hienommat pulverit sekoittuvat paremmin kuin karkeat rakeet, jolloin reaktionopeus kasvaa. Pienessä laboratoriomittakaavassa lähtöaineet sekoitetaan tyypillisesti käsin huumareissa. Tehokkaimpiin pulverien jauhamis- ja sekoituslaitteistoihin kuuluu planeettakuulamyly. Planeettakuulamylyissä jauhamiseen käytetään suurta määrää pieniä kuulia nopeasti pyörivässä, tasapainotetussa kammiossa. Kuulien materiaaleina käytetään esimerkiksi terästä, volframikarbidia, agaattia, alumiinioksidia ja zirkoniumoksidia [60]. Kuulamylyn heikkoutena ovat mahdolliset ei-toivotut sivureaktiot kuulien materiaalin kanssa, koska jauhamisen aikana materiaaleihin kohdistuva energia on suuri. Toisaalta suuri energia mahdollistaa erittäin hienojen pulverien valmistamisen.

Kiinteän olomuodon synteessin heikkouksia ovat hidas diffuusio kiinteässä faasissa ja mahdollinen lähtöaineiden haihtuminen. Myös energiaa kuluu suhteellisen suuri määrä reaktioseoksen lämmittämisessä jopa 1200 °C lämpötilaan. Lähtöaineiden haihtumista voidaan huomattavasti vähentää esilämmittämällä uuni synteasilämpötilaan ennen reaktioseoksen lisäämistä [24]. Diffuusiota kiinteän olomuodon synteessissä voidaan parantaa puristamalla reaktioseos suuressa paineessa pelletiksi, jolloin lähtöainepartikkelit saadaan lähemmäs toisiaan. Lähtöaineiden puristaminen pelletiksi ennen reaktion käynnistämistä voi myös vähentää ei-toivottua haihtumista. Kiinteän olomuodon synteesi voidaan suorittaa myös samanaikaisesti puristamisen kanssa, esimerkiksi kuuman isostaattisen puristamisen (*Hot Isostatic Pressing*, HIP) tai SPS-menetelmän (*Spark Plasma Sintering*) avulla.

5.2 Hydroterminen synteesi

Termosähköisiä kobolttiyhdisteitä voidaan valmistaa myös hydrotermisellä synteessillä. Tyypillisesti hydroterminen synteesi suoritetaan teflonpommissa tai autoklaavissa. Nimensä mukaisesti reaktio tapahtuu vesiliuoksessa lämpötilan ja paineen vaikutuksesta. Koska diffuusio nestefaasissa on huomattavasti nopeampaa kuin kiinteässä faasissa, reaktion käynnistämiseen tarvittava lämpötila on matalampi ja lähtöaineiden sekoittuminen optimaalista. Riippuen valmistettavasta tuotteesta, hydrotermisen synteessin tyypillinen reaktiolämpötila on noin 100–250 °C.

Hydrotermisen synteessin tärkeimpiin parametreihin kuuluvat lähtöaineiden ainemääräsuhteen ja synteessilämpötilan lisäksi liuoksen pH ja reaktioastian täyttöaste. Reaktioastiaan kuumennuksen aikana syntyvä paine riippuu olennaisesti astian täyttöasteesta. Myös mahdollisten hapettimien konsentraatio liuoksessa vaikuttaa syntyviin tuotteisiin. Synteesi-ajat hydrotermisessä synteessissä ovat pitkiä, tyypillisesti 24–60 tunnista [61] aina 96 tuntiin saakka [62].

Kerrosrakenteisista kobolttioksidoista natriumkobolttioksidia on valmistettu hydrotermisen synteessin avulla matalassa lämpötilassa [61]. Lähtöaineina on käytetty esimerkiksi kobolttihydroksidia $\text{Co}(\text{OH})_2$, natriumhydroksidia NaOH ja vetyperoksidia H_2O_2 [61]. Natriumhydroksidi toimii synteessissä lähtöaineen lisäksi myös kobolttihydroksidin mineralisaattorina edistäen kobolttihydroksidin liukenemista [61]. Vetyperoksidi toimii hapettimena ja hapettaa lähtöaineena käytetyn kahdenarvoisen koboltin kolmen- ja neljänarvoiseksi [61]. Käytetyn vetyperoksidin määrän kasvattaminen, toisin sanoen suurempi happiylimäärä, lisää Co^{4+} -ionien määrää liuoksessa [61]. Hapettimen lisääminen reaktioseokseen vähentää epäpuhtautena esiintyvän Co_3O_4 -faasin muodostumista [62], mutta vetyperoksidin käyttö hapettimena ei poista kaikkea Co_3O_4 -epäpuhtautta [61].

Täysin puhtaan natriumkobolttioksidin valmistaminen hydrotermisen synteessin avulla on varsin haastavaa. Termosähköisten oksidien valmistuksessa hydrotermisen synteessin ei siis ole optimaalinen menetelmä. Vaikka synteessilämpötilat ovat matalia, pitkät reaktioajat ja todennäköiset epäpuhtaudet tuotteessa tekevät muista menetelmistä houkuttelevampia. Lisäksi menetelmän käyttö tuottaa jäteliuoksia eikä sovellu erityisen hyvin suuren mittakaavan tuotantoon.

5.3 Sooligeelisynteesi

Sooligeelisynteessissä lähtöaineet liuotetaan ja sekoitetaan toisiinsa nestefaasissa. Näin saavutetaan optimaalinen lähtöaineiden sekoittuminen kuten hydrotermisessä synteessissä. Lähtöaineena sooligeelisynteessissä voidaan käyttää sopivaan liuottimeen liukenevia yhdisteitä, esimerkiksi metalliasetaatteja [63] tai nitraatteja [64]. Liukenevien lähtöaineiden

lisäksi sooligeelisynteessissä käytetään tyypillisesti kelatoivina yhdisteinä orgaanisia happoja kuten etyleenidiamiinitetraetikkahappoa (*Ethylene Diamine Tetraacetic Acid*, EDTA) ja moniarvoisia alkoholeja kuten trietanoliamiinia (*Triethanolamine*, TEA), jotka edistävät geelinmuodostusta [63]. Erilaisia sooligeelimenetelmiä on monia. Esimerkkinä mainittu kelatoiva EDTA/TEA -menetelmä on yksi Pechini-menetelmän [65] variaatio. Pechini-menetelmässä voidaan käyttää myös esimerkiksi sitruuna-, maito- tai glykoli happoa esteröitymisreaktiossa moniarvoisten alkoholien kanssa [65]. Toisenlainen sooligeelisynteesi on esimerkiksi vesiliukoinen polymeerimenetelmä, jossa muodostuva polymeeri on polyetyleni-imiini (*Polyethyleneimine*, PEI) [63].

Yhteistä kaikille sooligeelimenetelmille on geelinmuodostus. Geelinmuodostus voidaan saada aikaan esimerkiksi hapon ja alkoholin esteröitymisreaktiolla, kuten EDTA/TEA -menetelmässä, tai polymeroitumisreaktiolla [63]. EDTA/TEA -menetelmässä liuottimena voidaan käyttää etikkahappoa [63]. Reaktioseoksen valmistamisen jälkeen vesi haihdutetaan pois lämmittämällä seosta [63]. Veden haihduttamisen jälkeen kuumentaminen 100 °C lämpötilaan aikaansaa EDTA:n ja TEA:n esteröitymisen ja geelinmuodostuksen [66]. Geelin muodostumisen jälkeen reaktioseos kuumennetaan geelin hajottamiseksi. Geelin hajoamisen jälkeen suoritetaan varsinainen lämpökäsittely halutussa kaasukehässä, jolloin haluttu tuote muodostuu. Tässä vaiheessa sooligeelisynteesi muistuttaa läheisesti kiinteän olomuodon synteesiä. Erona kiinteän olomuodon synteesiin sooligeelisynteessissä käytetään reaktioseoksen käsittelyssä useita eri lämpötiloja synteesin vaiheesta riippuen.

Sooligeelisynteessissä lämpötilojen ja kationisuhteiden lisäksi voidaan optimoida kelatoivien yhdisteiden määrää reaktioseoksessa. Myös liuosten pH on olennainen parametri ja liuottimien haihdutuksen aikana tapahtuva pH-muutos [67] täytyy kompensoida joko pH-säädöllä tai lisäämällä kelatoivien yhdisteiden konsentraatiota [68]. Aktiivisen pH-säädön tarpeellisuus tekee sooligeelimenetelmästä hydrotermistä ja kiinteän olomuodon synteesiä monimutkaisemman. Sooligeelisynteessissä tarvitaan esitellyistä menetelmistä eniten erilaisia reagensseja lähinnä geelinmuodostusta varten. Tarvittavien reagenssien määrän suhteen

kiinteän olomuodon synteesi on paras vaihtoehto termosähköisten kobolttioksidien valmistukseen.

5.4 Termosähköisten ominaisuuksien optimointi

Valmiin termosähköisen elementin tehokkuus riippuu käytettyjen materiaalien lisäksi huomattavasti jälkikäsittelystä. Tässä kappaleessa tarkastellaan termosähköisten materiaalien synteisiin ja jälkikäsittelyyn liittyviä periaatteita ja menetelmiä, joiden avulla termosähköisen materiaalin ominaisuuksia voidaan optimoida.

Termosähköisen materiaalin dimensioton hyvyysluku riippuu kolmesta parametrasta:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} \quad (13)$$

Yhtälön 13 mukaan Seebeck-kertoimen tai sähkönjohtavuuden kasvattaminen ja kokonaislämmönjohtavuuden pienentäminen mahdollistavat termosähköisen materiaalin hyvyysluvun kasvattamisen. Materiaalin optimointia vaikeuttavat parametrien keskinäiset riippuvuussuhteet. Esimerkiksi varauksenkuljettajien konsentraatio vaikuttaa olennaisesti jokaiseen kolmesta avainparametrasta.

Varauksenkuljettajien konsentraatioon vaikuttavat termosähköisessä oksidimateriaalissa yhdisteen kationisuhteet ja happipitoisuus. Näitä parametreja muuttamalla voidaan vaikuttaa sekavalenssilla esiintyvien metallikationien keskimääräiseen valenssiin ja sitä kautta varauksenkuljettajien konsentraatioon. Esimerkiksi natriumkobolttioksidissa stoikiometrialla NaCoO_2 kaikkien koboltti-ionien täytyy olla kolmenarvoisia varaustasapainon säilymiseksi. Kun natriumpitoisuutta vähennetään, koboltin täytyy tasapainottaa suurempi osuus hapen kokonaisvarauksesta. Tämä tarkoittaa, että osan koboltti-ioneista täytyy hapettua neljänarvoisiksi. Stoikiometrialla $\text{Na}_{0,8}\text{CoO}_2$ koboltin keskimääräinen hapetusaste yhdisteessä on +3,2. Sekavalenssilla esiintyvän koboltin keskimääräisen hapetusluvun poikkeaminen ideaalisesta kokonaislukuarvosta aiheuttaa positiivisten varauksenkuljettajien

eli aukkojen syntymisen materiaaliin. Esimerkkitapauksessa $\text{Na}_{0,8}\text{CoO}_2$ joka viides koboltti-ioni on yhdisteessä neljänarvoisena, eli ideaaliseen stoikiometriaan verrattuna koboltti-ioneilta puuttuu keskimäärin 0,2 elektronia. Tämä tarkoittaa 0,2 positiivista varauksenkuljettajaa yhtä kaavayksikköä kohti. Kun esimerkiksi röntgendiffraktiomittausten perusteella määritetään yhdisteen yksikkökopin tilavuus, voidaan varauksenkuljettajien konsentraatio laskea.

Koska varauksenkuljettajien konsentraation optimointi Seebeck-kertoimen ja sähkönjohtavuuden maksimoimiseksi ei jätä suuria mahdollisuuksia elektronisen lämmönjohtavuuden pienentämiseen, tyypillisesti pyritään minimoimaan kidehilan lämmönjohtavuus luomalla fononisirontaa tai fononeja absorboivia rakenteita. Erilaisia menetelmiä puolijohde-materiaalien fononisironnan parantamiseksi on tutkittu paljon ja materiaalin rakenteen ja fononisironnan välisiä riippuvuuksia on löydetty. Esimerkiksi monimutkainen kiderakenne kasvattaa lyhyen aallonpituuden eli optisten fononien värähtelymoodien lukumäärää, kun taas lämpöenergiaa kuljettavat lähinnä pidemmän aallonpituuden akustiset fononit [10]. Raskaiden atomien sijoittaminen kidehilan tyhjiin häkkipaikkoihin, esimerkiksi täytetyissä skutterudiiteissa [36], mahdollistaa niiden värähtelyn erillään kidehilasta luoden uusia fononien värähtelymoodeja [10]. Eri materiaaleista koostuvien, saman kiderakenteen omaavien faasien väliset kiinteät liuokset (*solid solution*) lisäävät epäjärjestyä ja luovat fononidiffuusiota kidepaikkojen massafluktuaation kautta [69]. Massafluktuaatio voidaan luoda myös lisäämällä vakansseja kiderakenteeseen [10].

Myös epäpuhtaudet ja hilavirheet sirottavat fononeja [70]. Tästä syystä tutkitaan mikro- ja nanokomposiitteja, joissa hyvään termosähköiseen materiaaliin sekoitetaan termosähköisesti neutraalia materiaalia, ja erikoisia synteesimenetelmiä, jotka luovat materiaaliin huomattavia määriä epäpuhtauksia tai hilavirheitä [10]. Sähkönjohtavuuden ja fononisironnan kannalta olennaisia ovat myös monikiteisen materiaalin kiderajat. Nanokiteisiä materiaaleja tutkitaan kiderajojen määrän kasvattamiseksi ja fononien vapaamatkan (*mean free path*) pienentämiseksi [10]. Nanokiteiden koolla on vaikutus fononisirontaan, kun kiteiden koko on samaa suuruusluokkaa fononien vapaamatkan kanssa [10].

Kerrosrakenteisissa kobolttioksidoissa kuten $[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_q\text{CoO}_2$, *misfit*-parametrin q arvo vaikuttaa varauksenkuljettajien konsentraatioon CoO_2 -kerroksissa [22]. Kiderakenteen eri osien geometrinen yhteensopimattomuus aiheuttaa myös rajapintajännitteitä erityyppisten rakenteiden välille [22]. Kerrosrakenteisten yhdisteiden ominaisuudet ovat usein anisotrooppisia. Toisin sanoen materiaalin ominaisuudet muuttuvat riippuen siitä, mihin suuntaan kideä mitataan tehdään. Esimerkiksi kalsiumkobolttioksidin sähkönjohtavuus on anisotrooppinen ominaisuus ja saa suuremman arvon yksittäisten kerrosten suuntaan kuin kerrosten yli [71].

Monikiteisten termosähkömateriaalien valmistuksessa kiteiden yhdensuuntaisuus on olennaista hyvien termosähköisten ominaisuuksien saavuttamiseksi [28]. Materiaalin magneettisista ominaisuuksista riippuen magneettikenttää voidaan käyttää kiteiden suuntaamiseen [28]. Esimerkiksi kalsiumkobolttioksidista valmistettu liete kuivuu magneettikentässä siten, että kiteet suuntautuvat magneettikentän mukaisesti [28]. Näin valmistettu prekursori voidaan sintteröidä esimerkiksi SPS-menetelmällä, jolloin päästään lähelle 100 % suhteellista tiheyttä.

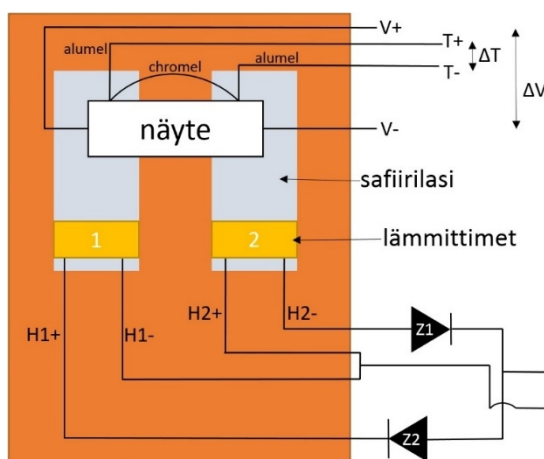
Materiaalin korkea suhteellinen tiheys edesauttaa korkean hyvyysluvun saavuttamista parantamalla sähkönjohtavuutta [72]. Toisin sanoen huokoisuuden poistaminen termosähköisestä materiaalista pienentää materiaalin resistiivisyyttä. Toisaalta korkea suhteellinen tiheys myös kasvattaa lämmönjohtavuutta, mutta resistiivisyyden minimointi on termosähköisten materiaalien optimoinnissa tärkeämpää. Varauksenkuljettajien liikkuvuuteen ja sitä kautta sähkönjohtavuuteen vaikuttavat monet tekijät kuten kidevärähtelyt eli fononit, ionisoituneet epäpuhtaudet, kidevirheet, kiderajat ja epäjärjestyneet spintilat [2].

6 TERMOSÄHKÖISTEN OMINAISUUKSIEN MITTAUS

Tärkeimmät ominaisuudet termosähköisen materiaalin karakterisoinnissa ovat Seebeck-kerroin, resistiivisyys ja lämmönjohtavuus, jotka yhtälön 13 mukaisesti yhdessä määräävät termosähköisen materiaalin tehokkuuden. Tässä luvussa käsitellään tärkeimpien termosähköisten parametrien määrittämistä kokeellisesti.

6.1 Seebeck-kerroin

Seebeck-kerroin on tärkein termosähköisen materiaalin suorituskyvyn määrittävistä parametreista, ja sen määrittäminen kokeellisesti on suhteellisen yksinkertaista. Seebeck-kerroin kuvaa, kuinka suuren jännitteen termosähköinen materiaali tuottaa yhden kelvinasteen lämpötilaeroa kohti. Seebeck-kertoimella on suurin vaikutus hyvyyslukuun, jonka avulla voidaan arvioida onko tutkittavalla materiaalilla potentiaalia termosähköisiin sovelluksiin. Kaaviokuva Seebeck-kertoimen määrittämiseen tarkoitetusta mittausjärjestelystä on esitetty kuvassa 13.



Kuva 13. Seebeck-kertoimen määrittämiseen tarkoitettun mittausjärjestelyn kytkentäkaavio.

Diodit Z1 ja Z2 mahdollistavat näytteen eri päiden lämmityksen helposti lämmittimiin johdetun virran polarisuutta vaihtamalla. Näytteen päiden eli johdinten V+ ja V- välinen jännite muodostuu näytteen tuottamasta jännitteestä ja siihen liitettyjen kuparijohdinten

tuottamasta termosähköisestä jännitteestä. Koska sekä näytteen että kuparijohdinten uunissa olevien päiden välillä on lämpötilagradientti ΔT mittauksen aikana, jännitemittarilta luettu jännite koostuu kolmesta termistä:

$$U_{\text{näyte}} = S_{\text{Cu}}(T_{\text{huone}} - T_{\text{uuni}} - \Delta T) + S_{\text{näyte}}\Delta T + S_{\text{Cu}}(T_{\text{uuni}} - T_{\text{huone}})$$

$$U_{\text{näyte}} = (S_{\text{näyte}} - S_{\text{Cu}})\Delta T \quad (22)$$

Näytteen päiden alla olevat, safiirilasilla ja micalla eristetyt K-tyypin chromel-alumel -termoparit on myös yhdistetty jännitemittariin kuparijohdinten avulla. Näin ollen näytteen päiden lämpötilaeroa mittaavien johdinten T+ ja T- (kuva 13) välinen jännite koostuu viidestä termistä:

$$U_{\text{termopari}} = S_{\text{Cu}}(T_{\text{uuni}} - T_{\text{huone}}) + S_{\text{Cu}}(T_{\text{huone}} - T_{\text{uuni}}) + S_{\text{alumel}}(T_{\text{uuni}} - T_{\text{uuni}}) + S_{\text{chromel}}\Delta T - S_{\text{alumel}}\Delta T$$

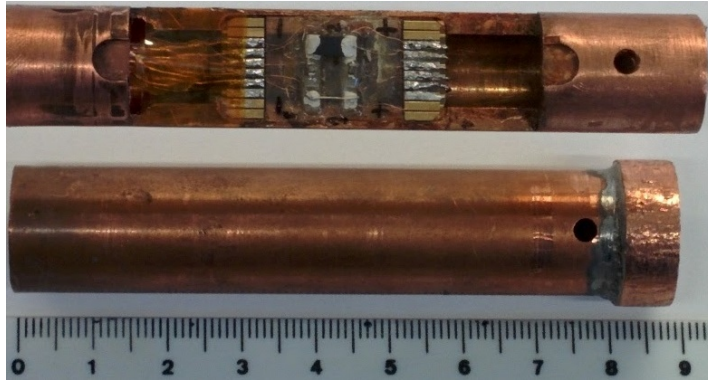
$$U_{\text{termopari}} = (S_{\text{chromel}} - S_{\text{alumel}})\Delta T \quad (23)$$

Termien supistuessa näytteen päiden lämpötilaeroa mittaavan jännitemittarin lukemaa kuvaava yhtälö 23 saa yksinkertaisen muodon. Yhdistämällä yhtälöt 22 ja 23 saadaan:

$$\frac{U_{\text{näyte}}}{U_{\text{termopari}}} = \frac{(S_{\text{näyte}} - S_{\text{Cu}})\Delta T}{(S_{\text{chromel}} - S_{\text{alumel}})\Delta T}$$

$$S_{\text{näyte}} = \frac{U_{\text{näyte}}(S_{\text{chromel}} - S_{\text{alumel}})}{U_{\text{termopari}}} + S_{\text{Cu}} \quad (24)$$

Kun chromel- ja alumel-metalliseosten sekä kuparin absoluuttiset Seebeck-kertoimet tunnetaan, näytteen päiden välistä jännitettä ja lämpötilaeroa mittaavien jännitemittarien lukemista voidaan laskea näytteen absoluuttinen Seebeck-kerroin. Tyypillisesti Seebeck-kertoimen määrittämiseen tarkoitettu mittalaitteistot rakennetaan kuparialustan päälle. Kuparialusta pitää koko mittausjärjestelmän lämpötilan mahdollisimman lähellä ympäristön lämpötilaa mittausten välillä. Eräs Seebeck-kertoimen määrittämiseen tarkoitettu mittausjärjestely on esitetty kuvassa 14.



Kuva 14. Termosähköisten materiaalien Seebeck-kertoimen määrittämiseen tarkoitettu mittausjärjestely. Laitteistolla voidaan mitata kahden ohutkalvo- tai pellettinäytteen Seebeck-kertoimet samanaikaisesti.

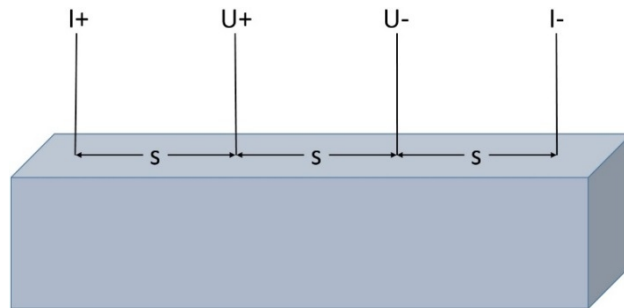
Kuvassa 14 esitetty laitteisto mahtuu pieneen putkiuuniin tai nestemäistä typpeä tai heliumia sisältävään Dewar-astiaan, mikä mahdollistaa Seebeck-kertoimen määrittämisen laajalla lämpötila-alueella. Ideaalitapauksessa jännitemittareita voidaan ohjata automaattisesti esimerkiksi LabView-ohjelmistolla GPIB-liitäntään (*General Purpose Interface Bus*, IEEE-488) kautta. Seebeck-kertoimen määrittämistä varten kuvan 14 laitteistolla tarvitaan jännitemittarit tai vapaat mittauskanavat kolmelle eri jännitteelle ja tasavirtalähde näytteen päiden lämmittämistä varten. Automaattisella mittausohjelmalla voidaan mitata näytteen Seebeckkerroin periodisesti samalla kun uunia lämmitetään halutulla nopeudella esimerkiksi PID-säädöllä. Näytteen päiden välisten lämpötilaeron ja jännitteen tasaannuttua jännitemittarien lukemat ja uunin lämpötila tallennetaan valittuun tiedostoon. Lämpötilaeron ja näytteen jännitteen tasaantuminen kestää sitä kauemmin, mitä suurempi on mitattava näytepelletti. Ideaalisesti tulisi siis käyttää mahdollisimman pieniä näytepellettejä.

6.2 Resistiivisyys

Puolijohdemateriaalin resistiivisyys voidaan määrittää nelipistemittauksella (*four probe measurement*). Tyypillisessä resistiivisyyden nelipistemittauksessa neljä johdinta kiinnitetään näytteeseen tasavälisesti riviin [73]. Uloimpien johdinten kautta kulkee sähkövirta ja sisempien johdinten välinen jännite (*floating potential*) mitataan. Näytteen resistiivisyys saadaan yhtälöstä [74]:

$$\rho = \frac{2\pi s U}{I} = 2\pi s R, \quad (25)$$

jossa U = sisemmistä johtimista mitattu jännite [V], I = ulompien johdinten läpi kulkeva sähkövirta [A] ja s = johdinten välinen etäisyys [m]. Johtimen ja näytteen välisen kontaktin oletetaan olevan pyöreä ja pinta-alaltaan äärettömän pieni. Käytännössä lähelle tätä tilannetta päästään jousikuormitteisilla johtimilla, jolloin johtimia ei tarvitse erikseen kiinnittää puolijohdenäytteeseen. Resisttiivisyyden nelipistemittauksen kytkentöjä havainnollistaa kuva 15.



Kuva 15. Kaaviokuva resistiivisyyden nelipistemittauksesta.

Kun termosähköisen näytteen läpi johdetaan sähkövirtaa, näytteeseen syntyy Peltier-ilmiön takia lämpötilaero. Lämpötilaero taas aiheuttaa termosähköisen jännitteen, joka periaatteessa täytyy vähentää resistiivisyydsmittauksen tuottamasta jännitteestä. Tasavirralla mitattua jännitettä kuvaa yhtälö [75]:

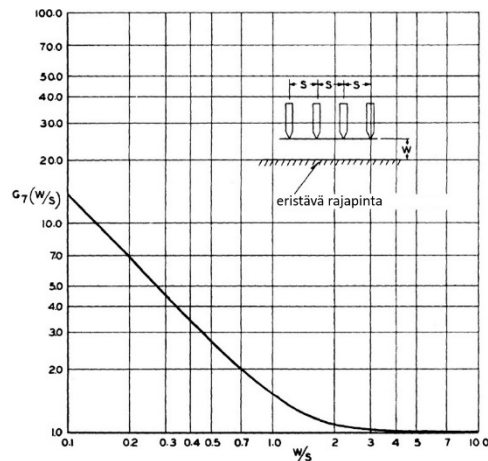
$$U = U_0 + S\Delta T, \quad (26)$$

jossa $U_0 = R_0 I$ = todellinen näytteen resistanssista johtuva jännite [V] ja ΔT = jännitejohdinten päiden välinen lämpötilaero [K]. Vaihtovirralla mitattu jännite muodostuu suoraan näytteen todellisesta resistanssista, koska Seebeck-ilmiön tarvitsema lämpötilagradientti ei ehdi muodostua [75]. Tasavirtamittauksen termosähköisen jännitteen aiheuttama virhe on alle 2 % 0,05 °C lämpötilaerolla jännitejohdinten etäisyyden ollessa 3 mm, eikä sitä yleensä huomioida.

Yhtälö 25 pätee, kun näytteen tilavuus suhteessa johdinten väliseen etäisyyteen on lähes ääretön. Käytännössä mitattu resistiivisyys täytyy korjata vastaamaan äärellistä näyte-kappaletta sopivalla, näytteen dimensioista riippuvalla korjausjakajalla. Ohuen näytteen mittauksessa eristävällä alustalla korjausjakaja G_7 määritellään näytteen paksuuden ja johdinten välisen etäisyyden suhteen funktiona [74]:

$$G_7\left(\frac{w}{s}\right) = 1 + 4 \frac{s}{w} \sum_{n=1}^{n=\infty} \left(\frac{1}{\sqrt{\left(\frac{s}{w}\right)^2 + (2n)^2}} - \frac{1}{\sqrt{\left(2\frac{s}{w}\right)^2 + (2n)^2}} \right), \quad (27)$$

jossa w = näytteen paksuus [m] ja s = johdinten välinen etäisyys [m]. Resisttiivisyyden korjausjakaja G_7 on esitetty graafisesti kuvassa 16 ja taulukoituna taulukossa 3.



Kuva 16. Resisttiivisyyden korjausjakaja G_7 näytteen paksuuden w ja johdinten välisen etäisyyden s suhteen funktiona [74].

Taulukko 3. Resistiivisyyden korjausjakaja G7 tietyillä näytteen paksuuden w ja johdinten välisen etäisyyden s suhteen arvoilla [74].

$\frac{w}{s}$	0,1	0,141	0,2	0,33	0,5	1	1,414	2	3,333	5	10
G7	13,863	9,704	6,931	4,159	2,78	1,504	1,223	1,094	1,0228	1,007	1,00045

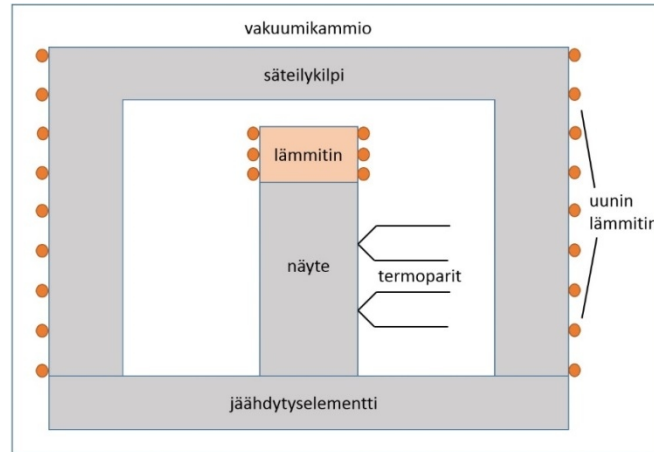
Tässä työssä kaikkien resistiivisyysnäytteiden paksuuden ja johdinten välisen etäisyyden suhde on välillä 1–2, joten korjausjakaja G7 approksimoitiin yhtälöllä:

$$G7 = 0,4586 \left(\frac{w}{s} \right)^2 - 1,7858 \left(\frac{w}{s} \right) + 2,8312 \quad (28)$$

6.3 Lämmönjohtavuus

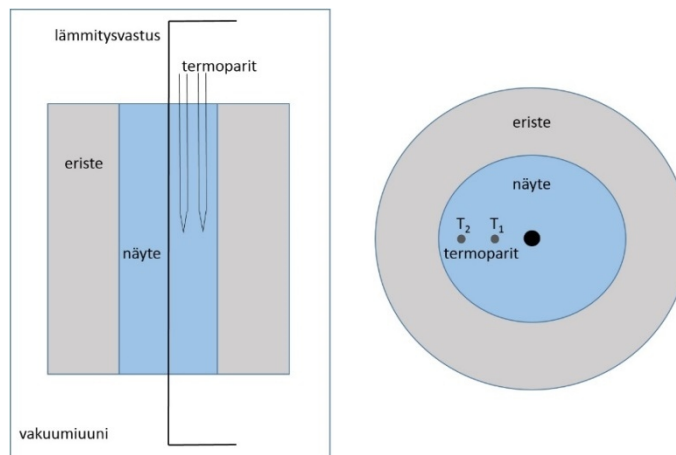
Lämmönjohtavuus on termosähköisen materiaalin avainparametreista teknisesti vaikein määritettävä. Tämä johtuu siitä, että todelliset systeemit ovat harvoin täysin adiabaattisia, ja lämpöhäviöt näytteestä ympäristöön kasvavat mittaustilanteen kasvaessa [76]. Kokonaislämmönjohtavuuden määrittäminen voidaan jakaa staattisiin ja dynaamisiin riippuen siitä, onko näytteen lämpötilajakauma ajasta riippuva [76]. Staattiset menetelmät voidaan jakaa edelleen absoluuttisiin ja suhteellisiin menetelmiin [76].

Suhteellisessa mittauksessa käytetään sylintereitä, joiden lämmönjohtavuus tunnetaan, puristamaan tuntematon näyte paikoilleen [76]. Lämpötilagradientti mitataan molempien standardien ja näytteen yli kuuden termoparin avulla, jolloin näytteeseen virtaava ja näytteestä poistuva lämpöteho tunnetaan [76]. Absoluuttiset menetelmät perustuvat näytteeseen saapuvan tai siitä lähtevän lämpömäärän mittaamiseen [76]. Tyypillisesti näytettä lämmitetään lämmitysvastuksen avulla ja syöttöteho mitataan [76]. Yksinkertaisimmillaan staattinen, absoluuttisen lämmönjohtavuuden mittaava laitteisto on vakuuissa pidettävä uuni, johon näyte asetetaan kontaktissa lämmittinelementin kanssa. Kaavio yksinkertaisesta lämmönjohtavuuden mittaamiseen tarkoitetusta laitteistosta on esitetty kuvassa 17.



Kuva 17. Yksinkertainen absoluuttisen aksiaalisen lämmönjohtavuuden määrittämiseen tarkoitettu mittausjärjestely. Muokattu lähteestä [76].

Kuvassa 17 esitetyn mittausjärjestelyn heikkous ovat lämpöhäviöt näytteen lämmittimestä ja näytteestä. Vakuumissa nämä häviöt tulevat pääasiassa lämpösäteilystä, ja kasvavat mittauslämpötilan kasvaessa [76]. Nämä lämpöhäviöt voidaan eliminoida mittaamalla näytteen lämmönjohtavuus radiaalisesti. Radiaalisessa mittauksessa näytettä lämmittävä vastus kulkee näytteen sisällä. Kaavio radiaalisesta lämmönjohtavuuden mittausjärjestelystä on esitetty kuvassa 18.



Kuva 18. Radiaalinen lämmönjohtavuuden mittausjärjestely. Muokattu lähteestä [76].

Radiaalisessa mittauksessa lämmitysteho saadaan huomattavasti tehokkaammin siirrettyä suoraan näytteeseen kuin aksiaalisessa menetelmässä. Toisaalta termoparien sijoittaminen

näytteen sisään ja niiden tarkan sijainnin määrittäminen voivat olla haastavia. Radiaalisessa mittauksessa näytteen kokonaislämmönjohtavuus saadaan yhtälöstä [76]:

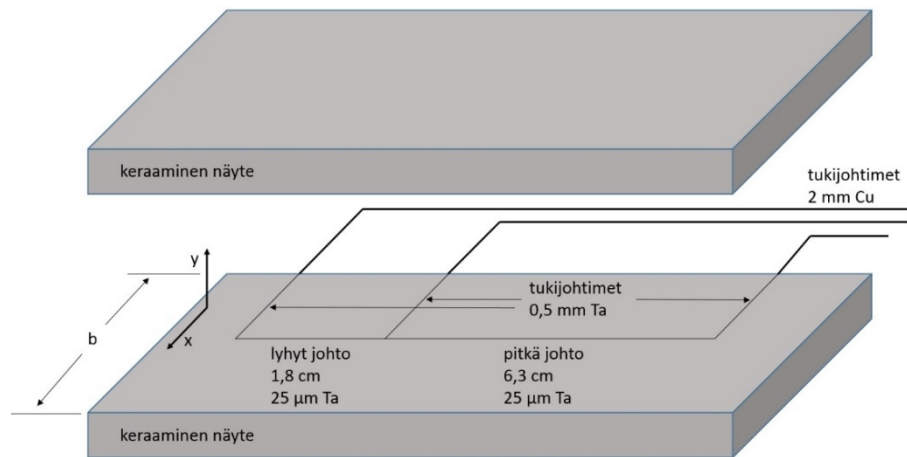
$$\kappa = \frac{q \ln(r_2/r_1)}{2\pi l \Delta T}, \quad (29)$$

jossa q = lämmitysteho [W], \ln = luonnollinen logaritmi, r_1 ja r_2 ovat termoparien etäisyydet näytteen keskellä kulkevasta vastuksesta [m], l = näytteen pituus [m] ja ΔT = mitattu lämpötilaero [K]. Radiaalisen mittauksen näytteen päätyjen aiheuttamaksi virheeksi on teoreettisesti laskettu alle 0,5 % kun näytteen pituuden suhde halkaisijaan on yli 4 [77].

Nykyaikaisempia lämmönjohtavuuden määritysmenetelmiä edustavat vastuslankamenetelmä (*Transient Hot Wire Method*) ja lasermenetelmä (*Laser Flash Method*). Lasermenetelmässä näytteen toista puolta kuumennetaan laserpulssien avulla, ja toisen puolen lämpötila mitataan ajan funktiona. Mittaus antaa tuloksena lämmön diffusiivisuuden λ , josta näytteen lämmönjohtavuus saadaan kaavalla [36]:

$$\kappa = \lambda C d, \quad (30)$$

jossa λ = lämmön diffusiivisuus [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$], C = ominaislämpökapasiteetti [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$] ja d = tiheys [kg m^3]. Vastuslankamenetelmällä päästään jopa alle ± 1 % mittausepävarmuuteen [78]. Lisäksi vastuslankamenetelmä on erittäin nopea; koko mittaus kestää noin 10–20 sekuntia, joiden aikana näytteen lämpötila nousee alle 4 K [78]. Kaavio vastuslankamenetelmän mittausjärjestelystä on esitetty kuvassa 19.



Kuva 19. Lämmönjohtavuuden vastuslankamittaus. Paksummat tantaalijohtimet on muokattu litteiksi, jotta näytteen osat pääsevät lähemmäs toisiaan. Muokattu lähteestä [78].

Haittapuolena vastuslankamenetelmässä voidaan pitää tarvetta suhteellisen suurelle näyte-kappaleelle ja monimutkaista näytteen valmistusta. Näytekappaleiden tulee olla tarpeeksi suuria, jotta niitä voidaan pitää mittauksen suuruusluokassa äärettöminä x - ja y -suunnissa [78]. Vastuslankamenetelmällä paras tulos saadaan, kun näytekappaleiden väliin lisätään piitahnaa lämpökontaktin parantamiseksi [78]. Menetelmä vaatii suhteellisen paljon laskentaa näytteen lämmönjohtavuuden määrittämiseksi mittaustuloksista, eikä yhtälöitä käydä läpi tässä. Tarvittavat taustatiedot ja laskutoimitukset ovat lähteessä [78]. Nopeutensa ja tarkkuutensa ansiosta vastuslankamenetelmä on paras vaihtoehto termosähköisten keraamien lämmönjohtavuuden määrittämiseen.

6.4 Harman-menetelmä

Termosähköisen materiaalin dimensioton hyvyysluku ZT on mahdollista määrittää myös suoraan yhdellä mittauksella ilman erillisiä Seebeck-kertoimen, resistiivisyyden ja lämmönjohtavuuden määrittäksiä [79]. Jos termosähköisen materiaalikappaleen sisältävä mittaussysteemi on adiabaattinen lukuun ottamatta sähkövirran aiheuttamaa Joule- ja Thomson-lämpenemistä, Peltier-ilmiön aikayksikössä kuljettama lämpöenergia on yhtä suuri kuin kappaleen lämmönjohtavuuden vastakkaiseen suuntaan kuljettama lämpöenergia [79]:

$$ITS = \kappa \Delta T \frac{A}{l}, \quad (31)$$

jossa κ = lämmönjohtavuus [$\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$], ΔT = lämpötilaero näytteen päiden välillä [K], A = näytekappaleen poikkipinta-ala [m^2] ja l = näytekappaleen pituus [m]. Yhtälön 31 perusteella termosähköisen materiaalin kokonaislämmönjohtavuus κ voidaan määrittää, jos tunnetaan näytteen geometria ja Seebeck-kerroin S . Hyvälle termosähköiselle materiaalille sekä näytteen että johdinten Joule-lämpeneminen voidaan saada useita kertaluokkia pienemmäksi kuin Peltier-ilmiön aiheuttama lämpeneminen [79].

Harman-menetelmässä mitataan näytteen resistanssi sekä tasa- että vaihtovirralla. Vaihtovirtamittaus eliminoi tasavirran aiheuttamasta lämpötilaerosta johtuvan jännitteen $S\Delta T$ yhtälöstä 26. Tutkittavan termosähköisen materiaalin hyvyysluku saadaan yhtälöstä [75]:

$$ZT = \frac{\frac{R_{dc}}{R_{ac}} - 1}{x}, \quad (32)$$

jossa R_{dc} ja R_{ac} ovat tasavirta- ja vaihtovirtamenetelmillä mitatut resistanssit ja x = lämmön vuotaminen näytteestä. Arvo $x = 1$ vastaa täydellistä adiabaattista tilannetta [75]. Harman-menetelmä vaatii jännitemittausten suorittamisen vakuuissa pitkillä ja erittäin ohuilla johtimilla, jotta systeemi on mahdollisimman adiabaattinen ja lämpövuodot minimoituja [79]. Lisäksi virran suuruus ja näytteen geometria täytyy optimoida siten, että syntyvä lämpötilaero näytteen päiden välillä on riittävän suuri, ja samaan aikaan näytteen Joule-lämpeneminen on pieni [79]. Vismuttitelluridille menetelmä antaa tyydyttäviä tuloksia, kun käytetään halkaisijaltaan noin 0,08 mm (40 AWG, *American Wire Gauge*) kupari-, chromel- ja alumiinijohtimia sekä 20–40 mA sähkövirtaa [79]. Tässä tapauksessa sopivat näytteen mitat ovat noin 2 cm pituus ja 0,1–0,2 cm^2 poikkipinta-ala [79].

7 TERMOSÄHKÖISET ELEMENTIT KÄYTÄNNÖSSÄ

Termosähköinen elementti koostuu tyypillisesti useista sähköisesti sarjaan ja termisesti rinnan kytketyistä termopareista. Useiden termoparien yhteen liittäminen mahdollistaa elementin operoinnin järkevän suuruisella sähkövirralla ja jännitteellä [9]. Yksi termosähköisten elementtien suurimmista eduista on liikkuvien osien puuttuminen, mikä tekee elementeistä periaatteessa huoltovapaita. Tässä luvussa käsitellään erilaisiin sovelluksiin valmiiden termosähköisten elementtien valmistusta jauhemaisista materiaaleista ja elementteihin liittyviä geometrisiä näkökulmia.

7.1 Elementtien sintteröinti ja liittäminen

Sintteröintiprosessin optimointi on kriittisen tärkeää, koska monikiteisten materiaalien sähkönjohtavuus riippuu voimakkaasti mikrorakenteesta [72]. Sähkönjohtavuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat partikkelikoko, rajapintojen sähköiset ominaisuudet, tiheys ja kiteiden orientaatio [72]. Jotta jauhemaisesta materiaalista voidaan rakentaa toimiva ja kestävä termosähköinen elementti, jauhe täytyy puristaa lähelle 100 % suhteellista tiheyttä ja sintteröidä kiinteäksi kappaleeksi. Sintteröidystä kappaleesta voidaan leikata ja hioa osat termosähköisen elementin termopareja varten. Varsinaisen termosähköisen materiaalin lisäksi tarvitaan johdemateriaali termoparien jalkojen sähköistä yhdistämistä varten ja sähköisesti eristävä suojakuori. Suojakuoren materiaalin täytyy luonnollisesti kestää lämpötiloja, joihin valmistettava termosähköinen elementti on tarkoitettu.

Kiinteiden kappaleiden valmistamiseen jauhemaisista materiaaleista on erilaisia menetelmiä, joihin tyypillisesti liittyy korkean paineen ja lämpötilan käyttö. Yksinkertaisimmillaan termosähköinen jauhe puristetaan ensin pelletiksi korkeassa paineessa, minkä jälkeen pelletti sintteröidään korkeassa lämpötilassa. Kehittyneempiä sintteröimismenetelmiä edustavat kuuma isostaattinen puristaminen (*Hot Isostatic Pressing*, HIP) [80] ja SPS-menetelmä (*Spark Plasma Sintering*) [81, 82]. Edellä mainituista menetelmistä HIP soveltuu erinomaisesti suuren mittakaavan tuotantoon, sillä HIP-laitteistoja on saatavilla jopa 1,22 m

halkaisijalla ja 3,70 m korkeudella [83]. Koska HIP-menetelmässä paineen välittäjänä toimii inertti kaasu, puristettavan kappaleen muodolla ei ole rajoituksia.

SPS-menetelmässä käytetään tyypillisesti puristamiseen grafiittimuottia, jolloin jauheeseen kohdistuu uniakσιαalinen voima. Puristamisen aikana jauheen läpi johdetaan suuri pulssitettu sähkövirta, jonka vaikutuksesta näyte kuumenee erittäin nopeasti ja sintteröityy kiinteäksi kappaleeksi. Grafiittimuotin tarpeellisuuden takia SPS ei sovellu hyvin suuren mittakaavan tuotantoon. SPS-menetelmän etuihin kuuluvat nopeus ja tuotettujen keraamien korkea laatu [84]. Suuren lämmitys- ja jäähdytysnopeuden ansiosta myös lähtöaineiden mahdolliset nanorakenteet säilyvät sintteröidyssä keraamissa [84]. SPS-menetelmällä sintteröidylle vismuttitelluridille on mitattu suurempi hyvyysluku kuin HIP-menetelmällä sintteröidylle [84].

Myös mikroaaltosintteröinti tuottaa suuremman hyvyysluvun p-tyyppin vismuttitelluridille kuin HIP [84]. Kuten SPS-menetelmä, myös mikroaaltosintteröinti mahdollistaa yksityiskohtaisen mikrorakenteen säilymisen erittäin pienen käsittelyajan ja -lämpötilan ansiosta [84]. SPS- ja HIP-menetelmillä päästään suuren paineen ansiosta erittäin korkeaan, yli 97 % vismuttitelluridin suhteelliseen tiheyteen, kun taas mikroaaltosintteröityjen näytteiden suhteellinen tiheys jää noin 90 prosenttiin [84]. Tässä tapauksessa matalampi suhteellinen tiheys ei kuitenkaan vähennä materiaalin termosähköistä suorituskkyä, ja mikroaaltosintteröity näyte tuottaa näistä kolmesta menetelmästä korkeimman hyvyysluvun 0,74 [84].

Termosähköisestä materiaalista riippuen joko isostaattinen tai uniakσιαalinen puristaminen voi osoittautua optimaaliseksi. Isostaattisesti puristamalla kaasun välityksellä voidaan jauheeseen kohdistaa yhtä suuri paine joka suunnasta, mikä eliminoi paineen vaikutuksen kiteiden suuntautumiseen. Toisaalta kiteiden suuntautumisesta voi olla suurta hyötyä termosähköisten ominaisuuksien kannalta. Orientoitunut monikiteinen materiaali muistuttaa ominaisuuksiltaan enemmän yksittäiskidettä kuin satunnaisesti suuntautunut monikiteinen materiaali. Orientoituneen materiaalin ominaisuudet ovat voimakkaammin

anisotrooppisia, mutta sopivassa suunnassa mitattuna esimerkiksi resistiivisyys voi olla huomattavasti pienempi kuin satunnaisesti suuntautuneella materiaalilla.

Teoreettisesti voidaan osoittaa, että kaventuvat tai levenevät termoparien jalat eivät tuota parannuksia termosähköisen elementin suorituskykyyn [9]. Käytännössä termosähköisten elementtien termoparien jaloissa on siis aina vakio poikkipinta-ala. Termoparien geometrian kannalta pituuden suhde poikkipinta-alaan eli niin sanottu muototekijä on merkittävä [9]. Termoparin jalkojen muototekijöiden välillä on olemassa optimaalinen suhde ja tietyn termosähköisen materiaaliparin hyvyysluku voidaan optimoida minimoimalla tulo $(K_p + K_n)(R_p + R_n)$, jossa K = lämmön konduktanssi [W K^{-1}] ja R = resistanssi [Ω] [9]. Ehto täyttyy kun termoparin jalkojen mitat tyydyttävät yhtälön [9]:

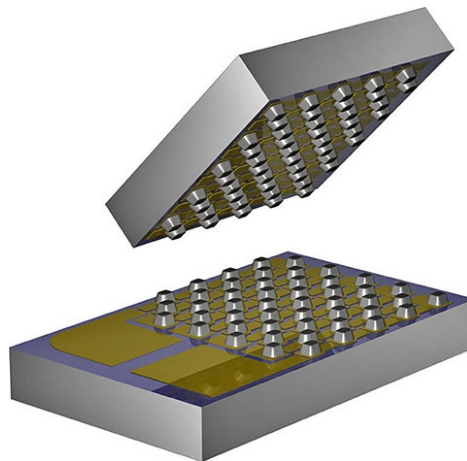
$$\frac{l_n A_p}{l_p A_n} = \sqrt{\frac{\rho_p \kappa_n}{\rho_n \kappa_p}}, \quad (33)$$

jossa l = jalan pituus [m], A = jalan poikkipinta-ala [m^2], ρ = resistiivisyys [Ωm] ja κ = lämmönjohtavuus [$\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$]. Muuttamalla n- ja p-tyyppin jalkojen pituutta ja poikkipinta-alaa voidaan etsiä optimaalinen termoparin jalkojen koko ja muoto, jotka minimoivat materiaalien resistiivisyyden ja lämmönjohtavuuden haitallisen vaikutuksen termosähköisen elementin suorituskykyyn.

Sintteröidystä termosähköisestä materiaalista muotoillut termoparit täytyy liittää toisiinsa sähköisesti, jotta saadaan toimiva termosähköinen elementti. Tyypillisesti termoparit liitetään toisiinsa juottamalla ohuita metallijohtimia kiinni puolijohde-elementteihin. Tyypillinen substraattimateriaali termosähköisten elementtien kiinnittämiseen on alumiinioksidi Al_2O_3 , joka voi sisältää myös alumiininitridiä ja polymeerejä [85]. Juotoksissa yleensä käytettävät materiaalit eivät kuitenkaan kestä satojen celsiusasteiden lämpötiloja sulamatta. Kaupallisissa jäähdytyssovelluksiin tarkoitetuissa termosähköisissä elementeissä juotoksissa käytetään esimerkiksi In/Sn-, Bi/Sn- tai In-juotoksia, joiden sulamispisteet ovat 118, 138 ja 157 °C [85].

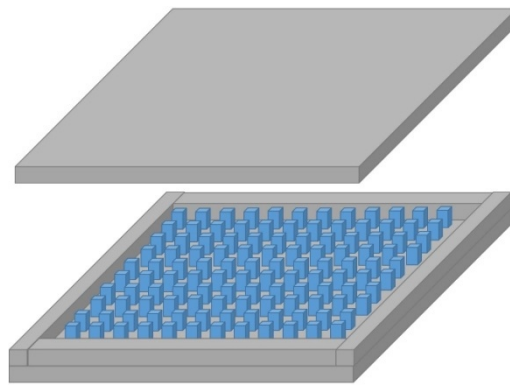
Korkean lämpötilan sovelluskohteissa kuuman puolen liitoksiin voidaan käyttää höyrykerrostusta [86]. $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ ja $\text{Ag}(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_m\text{SbTe}_{2+m}$ -materiaalien kuuman puolen sähköisissä liitoksissa on tutkittu metalleja volframi, hopea, kromi, titaani ja tina sekä puolimetalli antimonia [86]. Näistä volframi, antimoni ja tina tuottavat alle $100 \mu\Omega\text{cm}^2$ kontaktiresistiivisyyden [86]. Kromin ja titaanin kontaktiresistiivisyyden käytettyjen materiaalien kanssa olivat välillä $100\text{--}200 \mu\Omega\text{cm}^2$ [87]. Tina ja antimoni sulavat suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa, 232°C ja 630°C [57], joten erittäin korkeisiin lämpötiloihin ne eivät sovellu. Kylmän puolen sähköisissä liitoksissa voidaan käyttää matalamman sulamispisteen metalleja kuin kuuman puolen. Volframilla on kaikista metalleista korkein sulamispiste (3422°C) [57], mutta puhtaan volframin (99,999 %) korkean hinnan (2900 \$/kg; 2005) [57] vuoksi sitä ei ehkä kannata käyttää raaka-aineena suuressa mittakaavassa. Sulamispisteen lisäksi toinen tärkeä johdinmateriaalin ominaisuus on lämpölaajenemiskerroin, jonka tulisi mahdollisimman tarkasti vastata käytettyjen termosähköisten materiaalien lämpölaajenemiskerrointa luotettavan sähköisen kontaktin takaamiseksi ja irtoamisen estämiseksi.

Termosähköisen elementin termoparit voidaan myös valmistaa suoraan substraatille, jonka pinnalle on kiinnitetty sähköiset kontaktit. Periaatteellinen kuva tällaisesta liittämismenetelmästä on esitetty kuvassa 20.



Kuva 20. Termosähköisen elementin termoparit voidaan valmistaa suoraan kiekkoille, jotka liitetään yhteen [88]. Tämä lähestymistapa toimii todennäköisesti paremmin pienille, mikrowattien teholla toimiville elementeille.

Lopuksi lämpöä johtavan ja sähköä eristävän substraatin päälle yhteen liitetyt termoparit täytyy suojata kosteudelta. Jäähdytyssovelluksissa tyypillisiä tiivistemateriaaleja ovat epoksit ja RTV-silikonikumit (*Room Temperature Vulcanisation Silicone*) [89]. Korkein suositeltu käyttölämpötila esimerkiksi Ferrotecin epoksieristeelle on 80 °C ja RTV-silikonikumista valmistettujen eristeiden käyttölämpötilaväli on -60 °C:sta +200 °C:een [89]. Korkeissa lämpötiloissa, hukkalämmön talteenotto-sovelluksissa täytyy elementin eristys tehdä huomattavasti paremmin hapettumista kestäville materiaaleilla kuten alumiinioksidilla Al_2O_3 . Ratkaisu ongelmaan voisi olla substraattien geometrian optimointi valmistettaville elementeille siten, että ne yhteen liitettynä muodostavat automaattisesti tiiviin kokonaisuuden ilman erillisten tiivistemateriaalien tarvetta. Periaatteellinen kuva konseptista on esitetty kuvassa 21.

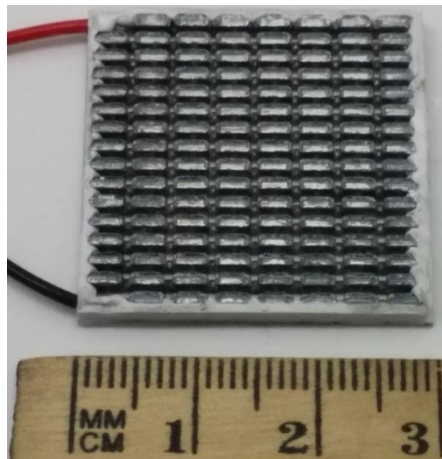


Kuva 21. Konsepti erittäin korkeissa lämpötiloissa käytettävien termosähköisten elementtien rakenteelle.

Kuvan 21 konsepti edellyttää termoparien ja suojakuoren reunan korkeuden tarkkaa säätöä, jotta termopareihin kohdistuu sopiva puristus. Alumiinioksidista valmistetut osat voidaan liittää toisiinsa puristuksen alaisena esimerkiksi lasersintteröinnillä [90]. Tämän ratkaisun ongelmana on lisääntyvä lämmönsiirto kuumalta puolelta kylmälle suojakuoren kautta. Lämmönsiirtoa elementin läpi voidaan vähentää myös luomalla vakuumi elementin sisäpuolelle.

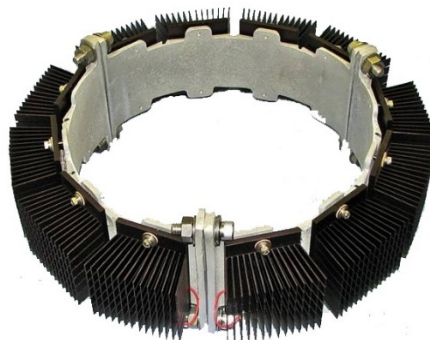
7.2 Elementti kokonaisuutena sovelluksessa

Kaupalliset termosähköiset elementit ovat tyypillisesti varsin pienikokoisia sekä pinta-alaltaan että paksuudeltaan. Elementin pieni koko mahdollistaa erilaisten kiinnitysjärjestelyjen soveltamisen esimerkiksi putkien ympärille. Avattu kaupallinen Peltier-elementti on esitetty kuvassa 22.



Kuva 22. Kaupallinen termosähköinen elementti, josta on poistettu toisen puolen suojakuori. Jokaisen suorakaiteen muotoisen johtimen alla on yksi termopari (n- ja p-tyyppin jalat).

Kuvassa 22 esitetty kaupallinen Peltier-elementti sisältää 119 termoparia noin 3x3 cm alueella. Materiaalien käytön kannalta on järkevää tehdä termopareista mahdollisimman pieniä ja muototekijän (yhtälö 33) osalta optimoituja. Tällaisia pieniä elementtejä voidaan yhdistää erilaisiin sovelluksiin tarpeen mukaan. Esimerkiksi putken ympärille tarkoitettu termosähköinen generaattori on esitetty kuvassa 23.

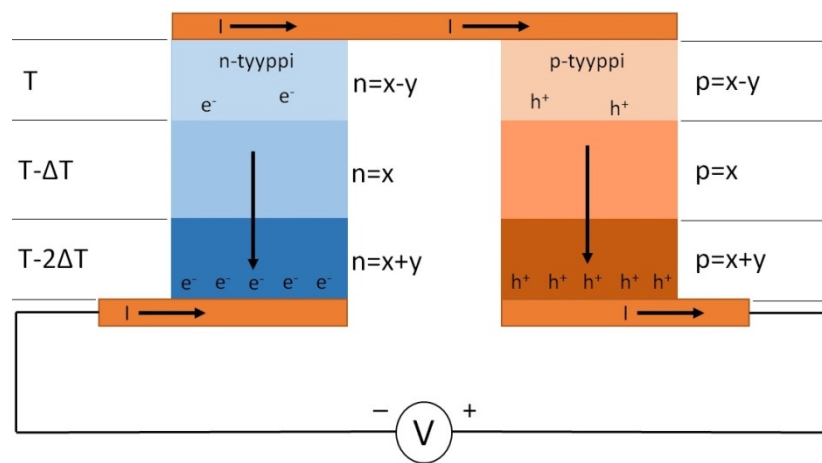


Kuva 23. Kuuman putken ympärille asennettavaksi tarkoitettu termosähköinen generaattori [91].

Kun käytettävissä on valmiita termosähköisiä elementtejä, niiden sovittaminen erilaisiin sovelluskohteisiin on varsin yksinkertaista. Suurin haaste elementtien asennuksessa erilaisiin sovelluskohteisiin on lämmönsiirron optimointi hukkalämpöä tuottavan kohteen ja elementtien välillä. Lämmönsiirtoa voidaan parantaa esimerkiksi erilaisten lämpötahnojen avulla.

7.3 Segmentoidut ja kaskadielementit

Suurten lämpötilaerojen sovelluskohteissa perinteisiä n- ja p-tyyppin materiaaleista koottuja termosähköisiä elementtejä tehokkaampi vaihtoehto ovat segmentoidut ja kaskadielementit. Segmentoidussa elementissä puolijohdejalkojen materiaalit muuttuvat lämpötilagradientin suunnassa. Esimerkiksi varauksenkuljettajien konsentraatiota voidaan seostamalla optimoida eri segmenteille siten, että eri lämpötiloissa olevat osat toimivat mahdollisimman tehokkaasti. Segmentoidun termosähköisen elementin rakennetta havainnollistaa kuva 24.

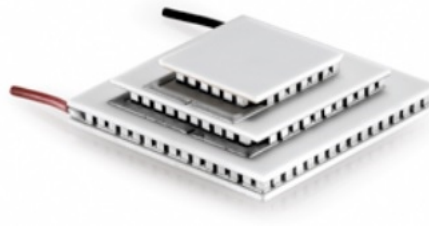


Kuva 24. Segmentoidun termosähköisen elementin rakenne. Varauksenkuljettajien konsentraatioita n ja p voidaan muuttaa sen mukaan, millaisella lämpötila-alueella elementin kukin osa toimii.

Segmentoimalla voidaan muuttaa esimerkiksi varauksenkuljettajien konsentraatiota sopivammaksi elementin eri kohdissa esiintyville lämpötila-alueille. Segmentit voivat myös koostua täysin eri materiaaleista. Eri materiaaleista koostuvia segmenttejä käytettäessä täytyy huomioida materiaalien yhteensopivuus. Jos päällekkäisten materiaalien yhteen-

sopivuustekijät eroavat huomattavasti toisistaan, sähkö- ja lämpövirrantiheyksiä ei voida sovittaa yhteen ilman huomattavaa tehokkuuden alenemista [92].

Olennaisena erona segmentoidun ja kaskadielementin välillä on, että segmentoidun elementin kaikki termoparit ovat sähköisesti sarjaan kytkettyjä [93]. Kaskadielementissä jokaisella termosähköisen elementin kerroksella on oma virtapiirinsä [93]. Kaskadin käyttö parantaa poikkeuksetta elementin tehokkuutta, mutta on haastavampi toteuttaa kuin segmentointi [93]. Kaupallinen kaskadielementti on esitetty kuvassa 25.

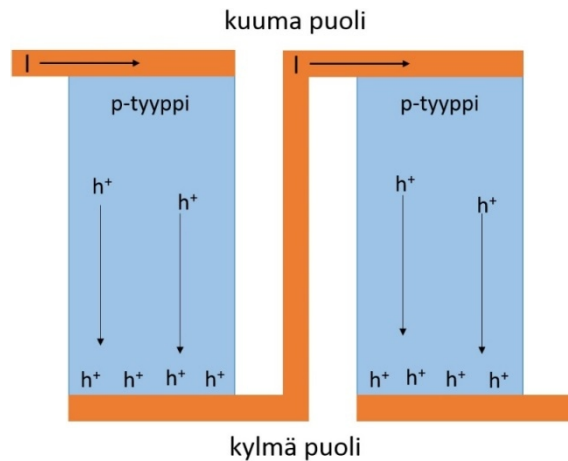


Kuva 25. Kaupallinen termosähköinen kaskadielementti [94].

Kaskadielementtien avulla voidaan kasvattaa Peltier-elementin suurinta mahdollista lämpötilaeroa tavallisiin elementteihin verrattuna. Kaskadielementtien pinta-ala ja termoparien lukumäärä kasvavat progressiivisesti kohti kuumaa puolta, koska joka vaiheella täytyy olla edellistä vaihetta suurempi jäähdytyskapasiteetti. Tämä johtuu siitä, että jokainen vaihe poistaa jäähdytettävästä kohteesta otetun energian lisäksi vaiheen itsensä tuottaman, Joule-lämpenemisestä syntyvän energian [9].

7.4 Single-leg -elementit

On mahdollista valmistaa myös vain n- tai p-tyyppin materiaalista koostuvia termosähköisiä elementtejä. Yksittäisen p-tyyppin *single-leg* -termoparin rakennetta havainnollistaa kuva 26.



Kuva 26. Termosähköisen *single-leg* -elementin toimintaperiaate. *Single-leg* -elementillä voidaan välttää materiaalien yhteensopivuusongelmia, mutta ylimääräiset pystysuunnassa kulkevat johtimet lisäävät lämmönsiirtoa kuuman ja kylmän puolen välillä.

Koska *single-leg* -elementeissä täytyy pystysuuntaan lisätä johtimia, lämmönsiirto kuumalta puolelta kylmälle lisääntyy. Vaikutus voidaan minimoida käyttämällä mahdollisimman ohuita johtimia. Toisaalta johdinten kaventaminen lisää resistanssista johtuvaa Joule-lämpenemistä. Käytännössä *single-leg* -elementit ovat lähinnä kuriositeetti, koska ne ovat huomattavasti perinteisiä elementtejä vaikeampia rakentaa pienessä mittakaavassa.

8 TERMOSÄHKÖISTEN MATERIAALIEN MARKKINAT JA SOVELLUSKOHTEET

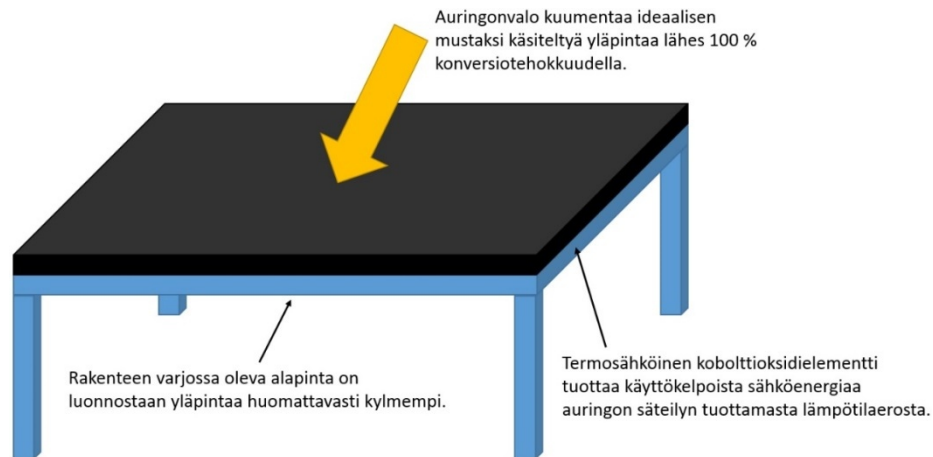
Termosähköisillä materiaaleilla on useita erilaisia sovelluskohteita esimerkiksi auto-teollisuudessa, kuluttajamarkkinoilla, lääketieteessä, telekommunikaatiossa sekä ilmailu- ja puolustusteollisuudessa [95]. Suurin osa kaupallisista sovelluskohteista keskittyy toistaiseksi jäähdytykseen tai lämmitykseen Peltier-elementtien avulla. Uusien tehokkaiden termosähköisten materiaalien kehittäminen edistää osaltaan termosähköisen sähköntuotannon yleistymistä.

Termosähköisten generaattorien markkinoiden on ennustettu kasvavan lähes 900 miljoonan dollarin suuruisiksi seuraavan vuosikymmenen aikana [96]. Energian talteenoton (*Energy Harvesting*) kokonaismarkkinoiden on ennustettu kasvavan lähes 1,9 miljardin dollarin

arvoisiksi vuoteen 2017 mennessä [97]. Tämä ennuste sisältää termosähköisten sovellusten lisäksi valon, värähtelyn, sähkömagneettisen säteilyn ja fluidien energian talteenottoon liittyvät teknologiat. Ennusteen mukaan auringon-, infrapuna- ja ultraviolettivaloon perustuvat menetelmät vievät suurimman osan markkinoista [97]. Eurooppa on markkina-alueista suurin, seuraavina Pohjois-Amerikka ja APAC-maat (*Asia Pacific*) [97], joihin kuuluvat esimerkiksi Kiina, Japani, Intia ja Australia.

Kuluttajamarkkinoiden on ennustettu vievän suurimman osuuden energian talteenottoon liittyvien tuotteiden markkinoista [97]. Muita käyttökohteita termosähköisille materiaaleille ovat esimerkiksi langattomat sensoriverkostot (*Wireless Sensor Networks, WSN*), joita voidaan soveltaa älykkäissä rakennuksissa ja teollisuudessa [97]. Älykkäiden rakennusten langattomat sensoriverkostot todennäköisesti käyttävät hyödykseen sisätilojen ja ulkoilman välistä suhteellisen pientä lämpötilaeroa, joten korkeisiin lämpötiloihin soveltuvat termosähköiset kobolttioksidit eivät ole parhaita materiaaleja näihin sovelluksiin. Hieman korkeampien lämpötilojen WSN-sovelluskohde on palvelinkeskusten langaton monitorointi [98]. Teollisuuden WSN-sovelluksiin termosähköiset kobolttioksidit voisivat sopia paremmin, koska hukkalämpökohteita on enemmän tarjolla tehdasympäristöissä. Teollisuudessa langattomat sensoriverkostot mahdollistavat laajojen ja vaikeakulkuisten alueiden monitoroinnin sekä koneiden kunnon autonomisen seurannan.

Termosähköiseen sähkötuotantoon liittyen hiljattain kehitetyt erittäin pienen reflektiivisyyden materiaalit (0,045 %) [99], voivat luoda uudenlaisia mahdollisuuksia auringonvalon muuttamiseen sähköenergiaksi. Ideaalisen mustalla pinnoitteella käsitelty kappale pystyy muuttamaan lähes 100 % siihen kohdistuvasta säteilyenergiasta lämpöenergiaksi. Absorptio-
tehokkuus riippuu luonnollisesti absorboitavan säteilyn aallonpituusjakaumasta. Esimerkiksi edellä siteerattujen pystysuuntaisten hiilinanoputkien reflektiivisyys on 0,045 % aallonpituudella 633 nm ja 0,07 % aallonpituudella 457 nm [99]. Konsepti erittäin tehokkaasti absorboiviin materiaaleihin perustuvasta termosähköisestä aurinkoenergia-generaattorista on esitetty kuvassa 27.



Kuva 27. Konsepti aurinkoenergian hyödyntämiseen käyttäen termosähköisiä elementtejä yhdessä erittäin tehokkaasti säteilyä absorboivien materiaalien kanssa. Idea perustuu erittäin tehokkaan absorption ylläpitämään luonnolliseen lämpötilaeroon rakenteen eri puolien välillä.

Kuvassa 27 esitetyn järjestelmän synnyttämiä lämpötilaeroja on vaikea arvioida ilman mittauksia. Kuumen yläpuolen lämpöhäviöiden pienentämiseksi rakenne kannattaa eristää ympäristöstä optisesti läpinäkyvällä lämpöeristeellä kuten yttriumstabiloidulla zirkonium-oksidiilla (*Yttria-stabilized Zirconia*, YSZ). Lisäksi lämpöhäviöitä voidaan vähentää vakuumin avulla. Kuvan 6 esittämien termosähköisen sähköntuotannon konversiotehokkuuksien perusteella materiaali, jonka hyvyysluku on 3, tuottaisi 100 K lämpötilaerolla yli 9 % konversiotehokkuuden. Suuremmalla, 200 K lämpötilaerolla päästäisiin yli 10 % konversiotehokkuuteen elementillä, jonka hyvyysluku on 1,5. Luonnollisesti termosähköisten kobolttioksidien hyvyyslukua pitäisi kasvattaa huomattavasti, jotta päästäisiin käytännöllisiin konversiotehokkuuksiin. Lisäksi pystysuuntaisiin hiilinanoputkiin perustuvat ideaalisen mustat materiaalit eivät välttämättä kestä satojen celsiusasteiden lämpötiloja.

KOKEELLINEN OSA

9 KOKEELLISEN OSAN JOHDANTO

Käytettyjä koboltilähtöaineita ja valmistettuja termosähköisiä kobolttioksideoja tutkittiin useiden eri menetelmien avulla. Käytettyihin tutkimusmenetelmiin kuuluvat röntgen-diffraktio, termogravimetria, atomiabsorptiospektroskopia, atomiemissiospektroskopia, jodometrinen titraus sekä Seebeck-kertoimen ja resistiivisyyden sähköiset mittaukset. Röntgendiffraktiotuloksiin sovellettiin Rietveld-hienonnusta ja Le Bail -sovitusta materiaalien hilaparametrien ja kidekokojen selvittämiseksi. Työn kokeellisessa osassa esitellään käytetyt tutkimusmenetelmät toimintaperiaatteineen, mittausten suoritus ja tutkimuksesta saadut tulokset. Tuloksia tarkastellaan ja verrataan kirjallisuusarvoihin. Lopuksi esitetään tulosten yhteenveto ja ehdotuksia mahdollisiin jatkotutkimuksiin.

10 TUTKIMUSMENETELMÄT JA MITTAUSTEN SUORITUS

Tässä luvussa esitellään lyhyesti käytetyt tutkimusmenetelmät ja niiden toimintaperiaatteet. Mittausten suoritus kuvataan yksityiskohtaisesti, jotta toistomittausten suorittaminen on mahdollista.

10.1 Röntgendiffraktio

Röntgendiffraktiomenetelmä soveltuu jauhemaisten näytteiden kvalitatiiviseen tunnistamiseen ja mahdollisten epäpuhtausfaasien havaitsemiseen. Röntgendiffraktiotuloksista voidaan lisäksi Rietveld-hienonnuksen tai Le Bail -sovituksen avulla määrittää näytteen keskimääräinen kidekoko heijastusten puolileveydestä. Menetelmä perustuu röntgensäteiden diffraktioon kiteisen materiaalin kidefasoista, kun tasojen etäisyys on samaa suuruusluokkaa säteilyn aallonpituuden kanssa. Ehdot röntgensäteiden diffraktiolle kidefasosta saadaan Braggin laista:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (34)$$

Diffraktio tapahtuu, kun kidetasoista heijastuneiden säteiden kulkemien matkojen erotus on säteilyn aallonpituuden monikerta. Kun säteilyn aallonpituus λ ja säteilyn tulo- ja lähtökulma θ tunnetaan, voidaan Braggin laista laskea diffraktion aiheuttaneiden kidetasojen välinen etäisyys d .

Säteilyn tunkeutuessa syvemmälle näytekiteeseen tulee lopulta vastaan kidetaso, jonka etäisyys ylimmästä kidetasosta on sellainen, että säteiden kulkemien matkojen erotus on 2λ . Tästä kidetasosta heijastunut säde interferoi konstruktiiivisesti ylimmästä kidetasosta heijastuneen säteen kanssa ja aiheuttaa toisen kertaluokan ($n=2$) heijastuksen. Samasta kidetasosta heijastuneet kaikkien kertaluokkien heijastukset näkyvät aina samalla θ -kulmalla, joten diffraktogrammissa havaittu heijastus koostuu eri kertaluokkien heijastusten summasta.

Kaikki lähtöaineet ja valmistetut termosähköiset kobolttioksidit karakterisoitiin röntgen-diffraktioanalyysin avulla. Mittauslaitteistona käytettiin PANalytical X'Pert PRO MPD α -1 diffraktometriä. Käytettyihin ohjelmistoihin kuuluivat mittausohjelma X'Pert Data Collector, diffraktogrammien katalogiohjelma X'Pert HighScore plus ja X'Pert Data Viewer. Röntgendiffraktioanalyysillä tunnistettiin lähtöaineiden, tuotteiden ja epäpuhtauksien faasit. Rietveld-hienonnuksen ja Le Bail -sovituksen avulla määritettiin puhtaiden kiteisten materiaalien hilaparametrit ja kidekoot.

Mittaukset tehtiin 2θ -kulmavälillä $5\text{--}120^\circ$ ja mittausaika kaikilla näytteillä oli noin 7,5 tuntia. Mittauksissa käytettiin halkaisijaltaan 27 mm näytteenpidintä ja 15 mm kiinteää maskia, jolloin säteen leveys näytteen pinnalla on 15 mm. Näytteen pyöritysnopeus oli 0,125 Hz. Koboltin röntgenfluoresenssin takia mittauksissa käytettiin PHD- (*Pulse Height Discrimination*) arvoja 44–100 %. PHD-arvon optimoinnilla poistettiin koboltin fluoresenssista johtuva diffraktogrammien taustan kohoaminen. Korkeiden PHD-arvojen

käyttö kuitenkin pienentää taustan lisäksi myös varsinaisten heijastusten intensiteettejä. Tästä syystä pitkä mittausaika on tarpeen.

Kiteisten lähtöaineiden hilaparametrit ja kidekoot määritettiin diffraktogrammien Rietveld-hienonnuksen avulla. Rietveld-hienonnuksessa ja Le Bail -sovituksissa käytettiin FullProf [100] ja WinPLOT [101] -ohjelmistoja. Kidekokojen määrittämisessä käytettiin samalla mittausohjelmalla mitattua LaB_6 -standardilla määritettyä instrumentin resoluutiotiedostoa (*Instrumental Resolution File*). Kidekoko määritettiin vertaamalla instrumentin aiheuttamaa heijastusten levenemää mittaustuloksissa havaittuihin heijastusten puolileveyksiin. Kidekoko voidaan laskea, koska LaB_6 -standardin avulla määritetty diffraktometrin aiheuttama heijastuksen levenemän suuruus tunnetaan.

10.2 Termogravimetria

Lähtöaineiden sisältämä vesimäärä ja tarkka happistoikiometria määritettiin termogravimetrisesti pelkistävässä vety-argon -kaasukehässä. Termogravimetrisessä analyysissä mitataan näytteen massan muutoksia lämpötilan ja ajan funktiona [102]. Happistoikiometrian tarkempi määrittäminen jodometrisesti ei ole mahdollista, koska oksidilähtöaineet eivät liukene ei-hapettaviin happoihin. Lähtöaineiden tarkan stoikiometrian tunteminen on edellytys kationisuhteen määrittämiseksi valmistettavissa termosähköisissä kobolttioksidoissa. Laitteistona termogravimetriamittauksissa käytettiin Perkin Elmer Pyris 1 TGA -termovaakaa ja vastaavaa Pyris-ohjelmistoa.

Mittauksen alussa laitteiston vaaka taarattiin tyhjän alumiinioksidipokkaan kanssa. Taarauksen aikana suljetussa laitteistossa pidettiin sama kaasuvirta kuin itse mittauksen aikana kaasuvirtauksen nosteen vaikutuksen minimoimiseksi. Taarauksen jälkeen noin 30 mg tutkittavaa lähtöainetta punnittiin alumiinioksidipokkaaseen, näyte asetettiin termovaakaan ja näytteen alkumassa määritettiin. Laitteistossa pidettiin $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ kaasuvirtaus (5 % H_2 , 95 % Ar) koko mittauksen ajan. Mittauksen aikana näyte kuumennettiin $900 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilaan $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ nopeudella ja pidettiin $900 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa 30 minuutin ajan. Mittauksen aikana ensimmäisenä näytteestä poistuu sen mahdollisesti sisältämä vesi.

Pelkistävässä kaasukehässä ja korkeassa lämpötilassa näytteen koboltti pelkistyy metalliseksi, happi poistuu vesihöyryinä ja mahdollinen hiili joko orgaanisina yhdisteinä kuten metaanina tai oksideina, jos näyte sisältää happea. Massan muutoksista laskettiin näytteen sisältämä vesimäärä sekä koboltin ja hapen suhteellinen määrä oksidilähtöaineissa.

10.3 $\text{Na}_{0,75}\text{CoO}_2$ ja $[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_{0,62}\text{CoO}_2$ valmistus

Kahta hyvin tunnettua termosähköistä materiaalia, natriumkobolttioksidia ja kalsiumkobolttioksidia valmistettiin kiinteän olomuodon synteessä. Natriumkobolttioksidin stoikiometriaksi valittiin $\text{Na}_{0,75}\text{CoO}_2$, koska kyseinen kationisuhde tuottaa korkean Seebeck-kertoimen arvon ja pienen resistiivisyyden [24]. Kalsiumkobolttioksidin valmistuksessa pyrittiin stoikiometriaan $[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_{0,62}\text{CoO}_2$. Edellä mainittua *misfit*-rakenteen huomioon ottavaa rakennekaavaa vastaa kokonaisainemääräsuhteiltaan $\text{Ca}_{1,24}\text{Co}_{1,62}\text{O}_{3,86}$. Kalsiumkobolttisuhde valmistetuissa näytteissä on siis noin 0,765 Ca/Co.

Molempien termosähköisten kobolttioksidien valmistuksessa lähtöaineet punnittiin kationien stoikiometrisessä suhteessa ja sekoitettiin käsin huhmareessa. Natriumkobolttioksidien valmistuksessa lähtöaineina käytettiin natriumkarbonaattia Na_2CO_3 (Oy FF-Chemicals Ab, pitoisuus vähintään 99,8 %) ja tutkittavia koboltilähtöaineita. Jauhettu reaktioseos siirrettiin keraamisessa upokkaassa esilämmitettyyn, 900 °C lämpötilassa olevaan uuniin. Uunin esilämmittäminen vähentää natriumin haihtumista reaktion alussa [24], mutta ei täysin estä kationisuhteen muuttumista. Reaktioseosta pidettiin 900 °C lämpötilassa 15 tunnin ajan, minkä jälkeen uunin annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan. Lopuksi tuote jauhettiin huhmareessa. Natriumkobolttioksidien osalta synteesi koostui vain yhdestä lämpökäsittelystä.

Kalsiumkobolttioksidien valmistuksessa käytettiin lähtöaineina kalsiumkarbonaattia CaCO_3 (BDH Chemicals Ltd, Poole England, pitoisuus vähintään 99,5 %) ja tutkittavia koboltilähtöaineita. Reaktioseos kuumennettiin huoneenlämpötilasta 900 °C lämpötilaan, joka ylläpidettiin 20 tunnin ajan. Kuumennuksen jälkeen uunin annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan. Syntyneet tuotteet jauhettiin huhmareessa ja puristettiin isostaattisesti

pelleteiksi noin 300 bar paineessa. Pelletit kuumennettiin uudelleen 900 °C lämpötilaan, jossa niitä pidettiin 20 tunnin ajan. Uunin annettiin jälleen jäähtyä huoneenlämpötilaan. Lopuksi kalsiumkobolttioksidipelletit jauhettiin huhmareessa röntgendiffraktio- ja jodometrisiä mittauksia varten.

10.4 Jodometrinen titraus

Jodometrinen titraus soveltuu korkean hapetusasteen siirtymämetallien kvantitatiiviseen määrittämiseen. Menetelmässä korkean hapetusasteen siirtymämetalli hapettaa jodidi-ionin alkuainejodiksi. Jodi pelkistetään takaisin jodidiksi tiosulfaattiliuoksella ja titrantin kulutuksen perusteella lasketaan pelkistyneen siirtymämetallin keskimääräinen hapetusaste näytteessä. Jodometrisessä titrauksessa on tärkeää käyttää ei-hapettavaa happoa näytteen liuotukseen, jotta näytteen mahdollisesti sekavalenssilla esiintyvä siirtymämetalli ei hapetu kokonaisuudessaan korkeimmalle hapetusasteelleen. Valmistettujen natrium- ja kalsiumkobolttioksidien happistoikiometria ja koboltin keskimääräinen hapetusaste tuotteissa määritettiin jodometrisellä titrauksella.

Jokaisesta tuotteesta suoritettiin neljä rinnakkaista mittausta. Titraukset aloitettiin punnitsemalla tarkasti noin 15 mg tuotetta. Titrauspulloon lisättiin kaliumjodidia 150-kertainen molaarinen ylimäärä suhteessa näytteen koboltin pelkistämiseen tarvittavien jodidi-ionien ainemäärään. Titrauspulloa huuhdeltiin typpivirtauksella ennen näytteen ja kaliumjodidin liuottamista hapettomaan 1 M suolahappoon. Liennut happi poistettiin suolahaposta typpikuplituksen avulla. Näytteen liuotusvaiheessa käynnistettiin sekoitus. Pieni typpivirtaus pidettiin yllä koko titrauksen ajan, jotta ilmassa oleva happi ei hapettaisi liuoksesta jodidi-ioneja alkuainejodiksi vääristäen mittaustulosta.

Välittömästi näytteen liuotessa havaittiin liuoksen värjäytyminen keltaiseksi syntyneiden I_3^- -ionien vaikutuksesta. Titraus suoritettiin 0,01 M $Na_2S_2O_3$ -standardiliuoksella (Merck Titrisol) lisäysnopeudella, jolla liuoksen keltainen väri pysyi mahdollisimman vähäisenä, mutta kuitenkin havaittavana. Jodometrisen titrauksen aikana tapahtuvat seuraavat reaktiot:



Yhtälöstä 37 havaitaan, että jokaista hapettunutta jodidi-onia kohti kuluu yksi tiosulfaatti-ioni. Ekvivalenttikohdan lähestyessä mitattiin lisäysten välissä liuoksen potentiaali redox-elektrodin (Horiba pH METER F-22) avulla. Ekvivalenttikohdan ylityksen aiheuttanut standardilisäys määritettiin titrauskäyrän ensimmäisestä derivaatasta. Ekvivalentin ylittämisen aiheutti keskimääräinen lisäys, joka aiheutti suurimman potentiaalin laskun lisättyä tilavuusyksikköä kohti. Titrauskäyrän ensimmäisessä derivaatassa tämä näkyy alaspäin suuntautuvana piikkinä. Ensimmäisestä derivaatasta määritetyn tilavuuden perusteella etsittiin titrauskäyrän toisesta derivaatasta pisteet, joiden välissä on toisen derivaatan nollakohta. Lisätty tilavuus toisen derivaatan nollakohdassa määritettiin Excelin INTERCEPT-funktion avulla. Natriumtiosulfaattistandardin kulutuksesta laskettiin koboltin keskimääräinen hapetusaste näytteessä ja edelleen yhdisteen sisältämän hapen määrä.

10.5 Atomiabsorptio- ja atomiemiissiospektroskopia

Atomiabsorptiospektroskopia (*Atomic Absorption Spectroscopy, AAS*) perustuu kaasufaasissa olevien atomien absorbanssin mittaamiseen. Näyte liuotetaan ja atomisoidaan pumppaamalla näyte aerosolina tyypillisesti ilma-asetyleeniliikkiin. Absorbanssin ja näytteen sisältämien atomien konsentraation suhdetta kuvaa Lambert-Beerin laki:

$$A = \epsilon lc, \quad (38)$$

jossa A = absorbanssi, ϵ = molaarinen absorptiviteetti [$\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$], l = valon kulkema etäisyys [m] ja c = absorboivan yksikön konsentraatio [mol m^{-3}]. Menetelmää varten tarvitaan standardisarja tunnetuilla analyytin konsentraatioilla, jotta tuntemattoman näytteen analyytin konsentraatio voidaan määrittää.

Absorboidun valon määrästä voidaan laskea näytteen sisältämät analyyttien määrät ja edelleen näytteen kationisuhteet. Koska jokaisella alkuaineella on erilainen absorptiospektri, AAS sopii vain sellaisille alkuaineille, joiden absorptio vastaa riittävän tarkasti käytettävissä olevien valonlähteiden aallonpituutta. Valmistettujen natriumkobolttioksidien kationisuhteet ja kalsiumkobolttioksidien kobolttipitoisuudet määritettiin AAS-menetelmän avulla.

Induktiivisesti kytketty plasma-atomiemissiospektroskopia (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*, ICP-AES) perustuu näytteen atomien erittäin korkeassa lämpötilassa aiheuttaman valoemission mittaamiseen. Toisin kuin AAS-menetelmässä, atomiemissiospektroskopiassa näyte atomisoidaan tyypillisesti plasmaliekissä, jonka lämpötila on huomattavasti ilma-asetyleeniliekkiä korkeampi. Alkuaineiden karakteristinen emissio näkyy tietyllä aallonpituudella, ja emission intensiteetistä voidaan laskea alkuaineen konsentraatio näytteessä. Valmistettujen kalsiumkobolttioksidien kalsiumpitoisuudet määritettiin atomiemissiospektroskopian avulla. AAS- ja ICP-AES -mittaukset suoritti Hannu Revitzer.

10.6 Termosähköisten ominaisuuksien mittaus

Valmistettujen termosähköisten kobolttioksidien Seebeck-kertoimet määritettiin itse valmistetulla mittauslaitteistolla. Mittauksia varten jauhemaiset näytteet puristettiin isostaattisesti pelleteiksi noin 300 bar paineessa ja sintteröitiin 12 tunnin ajan 900 °C lämpötilassa. Natriumkobolttioksidgeja kuivattiin 300 °C lämpötilassa muutaman tunnin ajan ennen pellettien puristamista, koska pellettien puristaminen kuivaamattomasta natriumkobolttioksidista epäonnistui. Sintteröinnin jälkeen näytepelletit hiottiin noin 4x4x16 mm kappaleiksi, jotka sopivat mittauslaitteistoon.

Seebeck-kerrointen määritykset suoritettiin manuaalisesti 25, 50 ja 100 °C lämpötiloissa käyttäen jännitemittareita (Agilent 34401A, Agilent 34420A) ja tasavirtalähdettä (Advantest R6142). Mittaus suoritettiin lämmittämällä ensin näytteen toista päätä (lämmitinelementtien virta 110 mA), kunnes näytteen päiden väliset lämpötilaero ja jännite tasaantuivat. Täysin stabiileiksi lämpötilaero ja jännite eivät yleensä asettuneet. Näytteen päiden välinen jännite ja lämpötilaeroa mittaavien termoparien jännite kirjattiin ja kuumennettava näytteen

pää vaihdettiin kääntämällä tasavirtalähteen virran polaarisuus. Lämpötilaeron ja näytteen jännitteen uudelleen tasaannuttua kirjattiin jännitemittarien lukemat. Jokaisessa mittauslämpötilassa suoritettiin kolme rinnakkaista mittausta.

Näytteen polarisoitumisen vaikutuksen poistamiseksi näytteen eri päitä lämmittämällä saaduista differentiaalitermoparin ja näytteen jännitelukemista laskettiin erotuksen itseisarvot. Näytteen Seebeck-kerroin laskettiin kahdella eri tavalla tuloksen oikeellisuuden tarkistamiseksi. Näytteen absoluuttinen Seebeck-kerroin laskettiin yhtälön 24 mukaisesti:

$$S_{\text{näyte}} = \frac{U_{\text{näyte}}(S_{\text{chromel}} - S_{\text{alumel}})}{U_{\text{termopari}}} + S_{\text{Cu}} \quad (24)$$

Näytteen absoluuttinen Seebeck-kerroin laskettiin myös suoraan jännitteen muutoksesta mitattua lämpötilaeroa kohti. Näytteen päiden välinen lämpötilaero kelvinasteina saadaan yhtälöstä 23:

$$U_{\text{termopari}} = (S_{\text{chromel}} - S_{\text{alumel}})\Delta T$$

$$\Delta T = \frac{U_{\text{termopari}}}{(S_{\text{chromel}} - S_{\text{alumel}})} \quad (23)$$

Näin lasketut Seebeck-kerrointen arvot erosivat toisistaan keskimäärin 2 % natrium-kobolttioksidoilla ja 1 % kalsiumkobolttioksidoilla, joten käytettyjen johdinmateriaalien absoluuttisten Seebeck-kerrointen todettiin pitävän riittävän tarkasti paikkansa. Näytteen lopullinen Seebeck-kertoimen arvo tietyssä lämpötilassa laskettiin kolmen rinnakkaisen mittauksen kahdesta eri tuloksesta kuuden luvun keskiarvona. Johdinmateriaalina käytetyn kuparin ja termoparimateriaaleina käytettyjen chromel- ja alumel-metalliseosten absoluuttiset Seebeck-kertoimet mittauslämpötiloissa on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Käytettyjen johdinmateriaalien absoluuttiset Seebeck-kertoimet mittausten lämpötiloissa.

	298 K	323 K	373 K	Lähde
$S_{\text{chromel}} [\mu\text{V K}^{-1}]$	22,00	22,50	23,00	103
$S_{\text{alumel}} [\mu\text{V K}^{-1}]$	-18,50	-18,50	-17,50	103
$S_{\text{Cu}} [\mu\text{V K}^{-1}]$	1,83	1,95	2,20	104

Näytteiden resistiivisyydet määritettiin nelipistemittauksen avulla. Kaavio nelipistemittauksen kytkennöistä on esitetty kuvassa 15. Mittaus suoritettiin samasta näytepelletistä kuin Seebeck-kertoimen määrittäminen. Platinajohtimet kiinnitettiin näytteeseen käyttäen mahdollisimman pientä määrää butyyliasetaatilla ohennettua hopeatahnaa (DuPont). Hopeatahna kovetettiin lämmittämällä näytettä kuumailmapuhaltimen avulla. Resistiivisyyden automaattisessa määrittämisessä käytettiin LabView-ohjelmaa jännitemittarien ja tasavirtalähteen ohjaamiseen. Mittaus käynnistettiin näytteen jäähtyessä takaisin huoneenlämpötilaan hopeatahnan kovettamisen jälkeen. Jäähtymisen aikana mitatuista resistanssilukemista varmistettiin, ettei mittauslaitteistossa ole oikosulkuja. Näytteen jäähtyttyä näyte asetettiin putkiuuniin, jonka PID-ohjattu lämmitysohjelma käynnistettiin.

Ennen jännitteen lukemista automaattinen mittausohjelma johti näytteen läpi +10 mA virtaa viiden sekunnin ajan. Sama toistettiin -10 mA virralla. Kokonaisen mittaussyklin kesto oli 30 sekuntia. Sisemmistä johtimista mitattujen jännitteiden itseisarvoista laskettiin keskiarvo, jota käytettiin näytteen resistiivisyyden määrittämisessä. Näytteen resistiivisyys laskettiin yhtälön 25 mukaisesti:

$$\rho = \frac{2\pi s U}{I} = 2\pi s R \quad (25)$$

Näytteen rajallinen koko otettiin huomioon jakamalla laskettu resistiivisyys yhtälön 27 esittämällä korjausfunktiolla G7 [74]. Korjausfunktion arvona käytettiin yhtälön 28 mukaista approksimaatiota, joka pätee kun näytteen paksuuden ja johdinten välisen etäisyyden suhde on välillä 1–2.

11 TUTKIMUKSEN TULOKSET

11.1 Lähtöaineiden röntgendiffraktioanalyysi

Kiinteiden lähtöaineiden diffraktogrammit on esitetty liitteessä 1. Lähtöaineiden Rietveld-hienonnuksella määritetyt hilaparametrit ja kidekoot on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Lähtöaineiden Hermann-Mauguin -avaruusryhmät sekä Rietveld-hienonnuksella määritetyt hilaparametrit ja kidekoot. Kobolttiasetaatin kidekoko määritettiin Le Bail -sovituksen avulla monimutkaisen kiderakenteen takia.

Lähtöaine	Avaruusryhmä	a [Å]	b [Å]	c [Å]	kidekoko [nm]
BA300	Fd-3m (227)	8,085	8,085	8,085	87
BA1200	Fd-3m (227)	8,086	8,086	8,086	82
HSA	Fd-3m (227)	8,086	8,086	8,086	30
LS	Fd-3m (227)	8,087	8,087	8,087	101
BM-C	Fd-3m (227)	8,086	8,086	8,086	121
BM-F	Fd-3m (227)	8,087	8,087	8,087	57
PIL14-004 NO.2	Fd-3m (227)	8,087	8,087	8,087	47
PIL14-004 NO.4	Fd-3m (227)	8,086	8,086	8,086	46
CoCO ₃	amorfinen	-	-	-	-
CoO	Fm-3m (225)	4,261	4,261	4,261	165
CoOOH	R3m (160)	2,844	2,844	13,075	16
Co(OH) ₂	P-3m1 (164)	3,185	3,185	4,648	37
Co(CH ₃ CO ₂) ₂	P21/c (14)	4,803	8,444	11,918	94
CoC ₂ O ₄	amorfinen	-	-	-	-

11.2 Lähtöaineiden happistoikiometria ja vesipitoisuus

Termogravimetriamittausten tuloksista lasketut lähtöaineiden kemialliset kaavat ja veden sisältävät efektiiviset moolimassat on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Lähtöaineiden nimelliset ja todelliset molekyylikaavat ja efektiiviset moolimassat.

Lähtöaine	Nimellinen kaava	Todellinen kaava	Nimellinen M [g/mol]	Efektiivinen M [g/mol]	Ero [%]
BA300	Co_3O_4	$\text{Co}_3\text{O}_{3,97}$	240,80	240,31	-0,2
BA1200	Co_3O_4	$\text{Co}_3\text{O}_{3,96}$	240,80	240,16	-0,3
HSA	Co_3O_4	$\text{Co}_3\text{O}_{3,98}$	240,80	245,49	+1,9
LS	Co_3O_4	$\text{Co}_3\text{O}_{3,91}$	240,80	239,36	-0,6
BM-C	Co_3O_4	$\text{Co}_3\text{O}_{3,95}$	240,80	240,00	-0,3
BM-F	Co_3O_4	$\text{Co}_3\text{O}_{3,94}$	240,80	239,84	-0,4
PIL14-004 NO.2	Co_3O_4	$\text{Co}_3\text{O}_{3,96}$	240,80	240,16	-0,3
PIL14-004 NO.4	Co_3O_4	$\text{Co}_3\text{O}_{3,94}$	240,80	239,84	-0,4
CoCO_3	CoCO_3	CoCO_3	118,94	127,48	+7,2
CoO	CoO	CoO	74,93	75,91	+1,3
CoOOH	CoOOH	CoOOH	91,94	92,46	+0,6
Co(OH)_2	Co(OH)_2	Co(OH)_2	92,95	94,45	+1,6
$\text{Co(CH}_3\text{CO}_2)_2$	$\text{Co(CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co(CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	249,08	249,39	+0,1
CoC_2O_4	$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 0,61\text{H}_2\text{O}$	182,98	157,93	-13,7

11.3 Tuotteiden röntgendiffraktioanalyysi

Valmistettujen natriumkobolttioksidien diffraktogrammit on esitetty liitteessä 2. Natriumkobolttioksidien Hermann-Mauguin -avaruusryhmät ja Le Bail -sovituksella määritetyt hilaparametrit ja kidekoot on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7. Natriumkobolttioksidien Hermann-Mauguin -avaruusryhmät ja Le Bail -sovituksella määritetyt hilaparametrit ja kidekoot.

Na_xCoO_2	Avaruusryhmä	a, b [Å]	c [Å]	Kidekoko [nm]
BA300	P63/mmc (194)	2,831	10,917	102
BA1200	P63/mmc (194)	2,844	10,938	77
HSA	P63/mmc (194)	2,843	10,895	143
LS	P63/mmc (194)	2,843	10,921	113
BM-C	P63/mmc (194)	2,843	10,909	149
BM-F	P63/mmc (194)	2,844	10,931	51
PIL14-004 NO.2	P63/mmc (194)	2,843	10,923	85
PIL14-004 NO.4	P63/mmc (194)	2,844	10,934	111
CoCO_3	P63/mmc (194)	2,843	10,897	48
CoO	P63/mmc (194)	2,843	10,910	132
CoOOH	P63/mmc (194)	2,843	10,894	76
Co(OH)_2	P63/mmc (194)	2,843	10,893	118
$\text{Co(CH}_3\text{CO}_2)_2$	P63/mmc (194)	2,833	10,899	89
CoC_2O_4	epäpuhdas	-	-	-

Valmistettujen kalsiumkobolttioksidien diffraktogrammit on esitetty liitteessä 3. Kalsiumkobolttioksidien Hermann-Mauguin -avaruusryhmät ja Le Bail -sovituksella määritetyt hilaparametrit ja kidekoot on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Kalsiumkobolttioksidien Hermann-Mauguin -avaruusryhmät ja Le Bail -sovituksella määritetyt hilaparametrit ja kidekoot.

$[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_{0,62}\text{CoO}_2$	Avaruusryhmä	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Kidekoko [nm]
BA300	P2 (3)	12,425	5,052	9,204	58
BA1200	P2 (3)	12,419	5,048	9,203	36
HSA	P2 (3)	12,434	5,050	9,209	38
LS	P2 (3)	12,421	5,050	9,202	36
BM-C	P2 (3)	12,433	5,052	9,211	43
BM-F	P2 (3)	12,436	5,052	9,211	44
PIL14-004 NO.2	P2 (3)	12,431	5,049	9,209	41
PIL14-004 NO.4	P2 (3)	12,440	5,052	9,212	50
CoCO_3	P2 (3)	12,443	5,054	9,212	49
CoO	P2 (3)	12,447	5,058	9,215	53
CoOOH	P2 (3)	12,444	5,060	9,210	48
Co(OH)_2	P2 (3)	12,451	5,063	9,216	49
$\text{Co(CH}_3\text{CO}_2)_2$	P2 (3)	12,434	5,051	9,214	57
CoC_2O_4	P2 (3)	12,449	5,064	9,214	36

Koska kaikki 900 °C:ssa valmistetut kalsiumkobolttioksidit eivät olleet puhtaita, viidestä lähtöaineesta valmistettiin kalsiumkobolttioksidia myös 800 °C lämpötilassa, jotta saataisiin selville sopivampi synteesilämpötila reaktiivisemmille lähtöaineille. 800 °C lämpötilassa valmistettujen kalsiumkobolttioksidien diffraktogrammit on esitetty liitteessä 4.

11.4 Tuotteiden kationistoikiometria

Valmistettujen materiaalien kationistoikiometria määritettiin lähtöaineiden punnitsemisen lisäksi AAS- ja ICP-AES -mittauksilla. Natriumkobolttioksidien kationisuhteet on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9. Natriumkobolttioksidien punnituksilla ja AAS-menetelmällä määritetyt kationisuhteet.

Na_xCoO_2	Na/Co, punn.	Na/Co, AAS	Na/Co muutos [%]
BA300	0,753	0,750	-0,4
BA1200	0,752	0,734	-2,3
HSA	0,751	0,778	+3,5
LS	0,750	0,732	-2,5
BM-C	0,752	0,730	-2,9
BM-F	0,752	0,737	-2,1
PIL14-004 NO.2	0,749	0,742	-1,0
PIL14-004 NO.4	0,750	0,743	-1,0
CoCO_3	0,753	0,788	+4,6
CoO	0,750	0,679	-9,6
CoOOH	0,751	0,723	-3,8
Co(OH)_2	0,750	0,726	-3,3
$\text{Co(CH}_3\text{CO}_2)_2$	0,750	0,651	-13,2
CoC_2O_4	0,751	0,666	-11,4

Kalsiumkobolttioksidien kationisuhteita tutkittiin epävarmojen ICP-AES -tulosten takia myös röntgenfluoresenssimittausten avulla. Kalsiummäärät mitattiin ICP-AES -menetelmällä kahdesti ja toista määrittystä varten näyteliuosta laimennettiin. Kalsiummääritysten tulokset, lähtöaineiden punnituksista lasketut kationisuhteet ja XRF-menetelmällä määritetyt kationisuhteet on esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10. ICP-AES -menetelmällä määritetyt kalsiumkobolttioksidien kalsiummäärät ja kationisuhteet sekä XRF-menetelmällä määritetyt kationisuhteet.

[CoCa ₂ O ₃] _{0,62} CoO ₂	Ca/Co, punn.	Ca/Co 1. ICP-AES	Ca/Co 2. ICP-AES	Ca/Co XRF
BA300	0,765	0,854	0,871	0,561
BA1200	0,764	0,975	0,740	0,553
HSA	0,766	1,220	0,954	0,623
LS	0,761	1,256	0,883	0,557
BM-C	0,764	1,336	0,873	0,634
BM-F	0,766	1,255	1,007	0,564
PIL14-004 NO.2	0,766	1,032	0,991	0,546
PIL14-004 NO.4	0,765	0,881	0,922	0,602
CoCO ₃	0,767	1,064	0,850	0,721

Koska XRF- ja ICP-AES -menetelmillä määritetyt kalsiumkobolttioksidien kationisuhteet vaihtelevat suuresti mittauskertojen välillä ja ovat kaukana lähtöaineiden punnitustuloksista lasketuista arvoista, tuotteiden happistoikiometrian määrittämisessä jodometrisen titrauksen avulla käytettiin lähtöaineiden punnitustuloksista laskettuja kationisuhteita.

11.5 Tuotteiden happistoikiometria

Valmistettujen natriumkobolttioksidien kationistoikiometria, jodometrisen titrauksen avulla määritetyt koboltin keskimääräiset hapetusasteet ja tuotteiden kemialliset kaavat on esitetty taulukossa 11.

Taulukko 11. Natriumkobolttioksidien kationisuhteet, koboltin keskimääräiset hapetusasteet ja AAS-tuloksista määritetyt kemialliset kaavat. Laskuissa on käytetty AAS-mittauksella määritettyä kationisuhdetta kun se on punnitustuloksista laskettua pienempi. Kationisuhteen laskemisessa titraustuloksesta on oletettu faasin sisältävän tasan kaksi happea kaavayksikköä kohden.

Näyte	Na/Co punn.	Na/Co AAS	Na/Co muutos [%]	V _{Co}	Na/Co, titraus	Faasi
BA300	0,753	0,750	-0,4	3,298	0,702	Na _{0,750} CoO _{2,024}
BA1200	0,752	0,734	-2,3	3,297	0,703	Na _{0,734} CoO _{2,016}
HSA	0,751	0,778	+3,5	3,273	0,727	Na _{0,751} CoO _{2,012}
LS	0,750	0,732	-2,5	3,279	0,721	Na _{0,732} CoO _{2,005}
BM-C	0,752	0,730	-2,9	3,288	0,712	Na _{0,730} CoO _{2,009}
BM-F	0,752	0,737	-2,1	3,264	0,736	Na _{0,737} CoO _{2,000}
PIL14-004 NO.2	0,749	0,742	-1,0	3,256	0,744	Na _{0,742} CoO _{1,999}
PIL14-004 NO.4	0,750	0,743	-1,0	3,306	0,694	Na _{0,743} CoO _{2,024}
CoCO ₃	0,753	0,788	+4,6	3,257	0,743	Na _{0,753} CoO _{2,005}
CoO	0,750	0,679	-9,6	3,266	0,734	Na _{0,679} CoO _{1,972}
CoOOH	0,751	0,723	-3,8	3,269	0,731	Na _{0,723} CoO _{1,996}
Co(OH) ₂	0,750	0,726	-3,3	3,272	0,728	Na _{0,726} CoO _{1,999}
Co(CH ₃ CO ₂) ₂	0,750	0,651	-13,2	3,188	0,812	Na _{0,651} CoO _{1,920}
CoC ₂ O ₄	0,751	0,666	-11,4	2,849	1,151	Na _x CoO ₂ + CoO + Co ₃ O ₄

Koboltin keskimääräisistä hapetusasteista natriumkobolttioksidoissa ja röntgendiffraktio-analyysillä määritetyistä yksikkökoppien tilavuuksista laskettiin arviot enemmistövarauksen-kuljettajien konsentraatioille. Natriumkobolttioksidien yksikkökoppien tilavuudet ja lasketut aukkokonsentraatiot on esitetty taulukossa 12.

Taulukko 12. Natriumkobolttioksidien alkeiskoppien tilavuudet, koboltin keskimääräiset hapetusasteet ja lasketut aukkokonsentraatiot.

Na_xCoO_2	V_{Co}	Alkeiskopin tilavuus [\AA^3]	Alkeiskopin tilavuus [cm^3]	ρ [cm^{-3}]
BA300	3,298	37,9	$3,79 \cdot 10^{-23}$	$7,88 \cdot 10^{21}$
BA1200	3,297	38,3	$3,83 \cdot 10^{-23}$	$7,76 \cdot 10^{21}$
HSA	3,273	38,1	$3,81 \cdot 10^{-23}$	$7,15 \cdot 10^{21}$
LS	3,279	38,2	$3,82 \cdot 10^{-23}$	$7,30 \cdot 10^{21}$
BM-C	3,288	38,2	$3,82 \cdot 10^{-23}$	$7,53 \cdot 10^{21}$
BM-F	3,264	38,3	$3,83 \cdot 10^{-23}$	$6,91 \cdot 10^{21}$
PIL14-004 NO.2	3,256	38,2	$3,82 \cdot 10^{-23}$	$6,70 \cdot 10^{21}$
PIL14-004 NO.4	3,306	38,3	$3,83 \cdot 10^{-23}$	$7,99 \cdot 10^{21}$
CoCO_3	3,257	38,1	$3,81 \cdot 10^{-23}$	$6,74 \cdot 10^{21}$
CoO	3,266	38,2	$3,82 \cdot 10^{-23}$	$6,96 \cdot 10^{21}$
CoOOH	3,269	38,1	$3,81 \cdot 10^{-23}$	$7,05 \cdot 10^{21}$
Co(OH)_2	3,272	38,1	$3,81 \cdot 10^{-23}$	$7,14 \cdot 10^{21}$
$\text{Co(CH}_3\text{CO}_2)_2$	3,188	37,9	$3,79 \cdot 10^{-23}$	$4,96 \cdot 10^{21}$
CoC_2O_4	2,849	-	-	-

Valmistettujen kalsiumkobolttioksidien kationistoikiometria, jodometrisellä titrauksella määritetyt koboltin keskimääräiset hapetusasteet ja tuotteiden kemialliset kaavat on esitetty taulukossa 13.

Taulukko 13. Kalsiumkobolttioksidien kationisuhteet, jodometrisesti määritetyt koboltin keskimääräiset hapetusasteet ja tuotteiden kemialliset kaavat. Kationisuhteet on laskettu lähtöaineiden punnitustuloksista.

$[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_{0,62}\text{CoO}_2$	Ca/Co, punn.	V_{Co}	Faasit	Misfit-kaava
BA300	0,765	3,194	$\text{Ca}_{3,061}\text{Co}_4\text{O}_{9,450}$	$[\text{CoCa}_{1,999}\text{O}_{2,947}]_{0,62}\text{CoO}_2$
BA1200	0,764	3,223	$\text{Ca}_{3,056}\text{Co}_4\text{O}_{9,502}$	$[\text{CoCa}_{1,996}\text{O}_{2,981}]_{0,62}\text{CoO}_2$
HSA	0,766	3,201	$\text{Ca}_{3,062}\text{Co}_4\text{O}_{9,464}$	$[\text{CoCa}_{2,000}\text{O}_{2,956}]_{0,62}\text{CoO}_2$
LS	0,761	3,250	$\text{Ca}_{3,045}\text{Co}_4\text{O}_{9,546}$	$[\text{CoCa}_{1,989}\text{O}_{3,010}]_{0,62}\text{CoO}_2$
BM-C	0,764	3,222	$\text{Ca}_{3,057}\text{Co}_4\text{O}_{9,502}$	$[\text{CoCa}_{1,997}\text{O}_{2,981}]_{0,62}\text{CoO}_2$
BM-F	0,766	3,188	$\text{Ca}_{3,064}\text{Co}_4\text{O}_{9,440}$	$[\text{CoCa}_{2,002}\text{O}_{2,941}]_{0,62}\text{CoO}_2$
PIL14-004 NO.2	0,766	3,182	$\text{Ca}_{3,063}\text{Co}_4\text{O}_{9,427}$	$[\text{CoCa}_{2,001}\text{O}_{2,932}]_{0,62}\text{CoO}_2$
PIL14-004 NO.4	0,765	3,201	$\text{Ca}_{3,059}\text{Co}_4\text{O}_{9,460}$	$[\text{CoCa}_{1,998}\text{O}_{2,954}]_{0,62}\text{CoO}_2$
CoCO_3	0,767	3,008	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CaO}$	
CoO	0,766	3,092	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CaO}$	
CoOOH	0,767	2,993	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CaO}$	
$\text{Co}(\text{OH})_2$	0,766	2,907	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CaO}$	
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	0,768	3,199	$\text{Ca}_{3,071}\text{Co}_4\text{O}_{9,469}$	$[\text{CoCa}_{2,006}\text{O}_{2,960}]_{0,62}\text{CoO}_2$
CoC_2O_4	0,764	2,808	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CaO}$	

Myös valmistettujen kalsiumkobolttioksidien aukkokonsentraatioille laskettiin arviot koboltin keskimääräisen hapetusasteen ja Le Bail -sovituksella määritetyn yksikkökopin tilavuuden perusteella. Yksikkökoppien tilavuudet ja lasketut aukkokonsentraatiot on esitetty taulukossa 14.

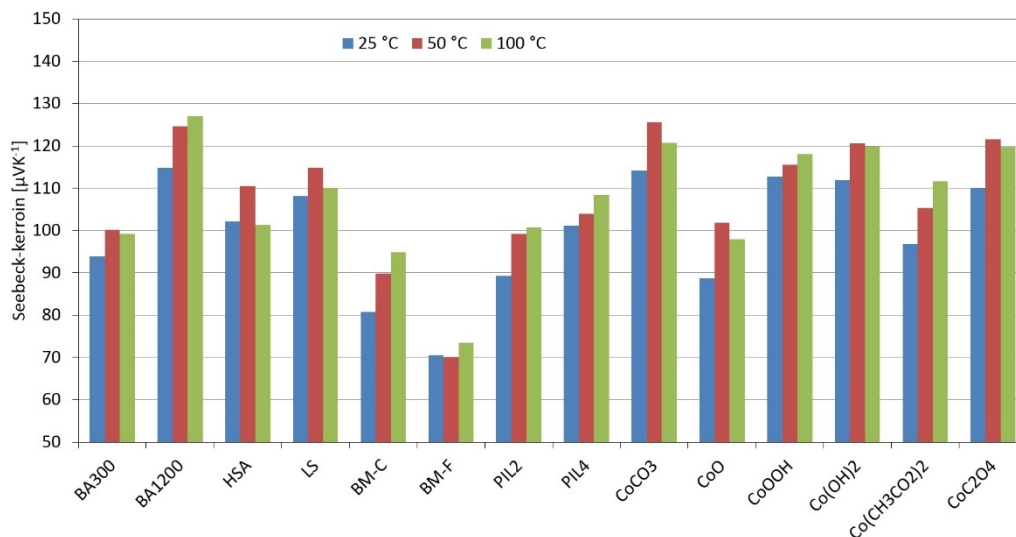
Taulukko 14. Kalsiumkobolttioksidien yksikkökoppien tilavuudet, koboltin keskimääräiset hapetusasteet ja lasketut aukkokonsentraatiot. Epäpuhtaiden näytteiden aukkokonsentraatioita ei laskettu virheellisten koboltin hapetusasteiden takia.

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	V_{Co}	Alkeiskopin tilavuus [\AA^3]	Alkeiskopin tilavuus [cm^3]	ρ [cm^{-3}]
BA300	3,194	498,9	$4,99 \cdot 10^{-22}$	$7,80 \cdot 10^{20}$
BA1200	3,223	498,1	$4,98 \cdot 10^{-22}$	$8,94 \cdot 10^{20}$
HSA	3,201	498,8	$4,99 \cdot 10^{-22}$	$8,07 \cdot 10^{20}$
LS	3,250	498,2	$4,98 \cdot 10^{-22}$	$1,00 \cdot 10^{21}$
BM-C	3,222	498,9	$4,99 \cdot 10^{-22}$	$8,91 \cdot 10^{20}$
BM-F	3,188	498,9	$4,99 \cdot 10^{-22}$	$7,54 \cdot 10^{20}$
PIL14-004 NO.2	3,182	498,5	$4,98 \cdot 10^{-22}$	$7,31 \cdot 10^{20}$
PIL14-004 NO.4	3,201	499,1	$4,99 \cdot 10^{-22}$	$8,05 \cdot 10^{20}$
CoCO_3	3,008	499,4	$4,99 \cdot 10^{-22}$	-
CoO	3,092	500,1	$5,00 \cdot 10^{-22}$	-
CoOOH	2,993	499,9	$5,00 \cdot 10^{-22}$	-
Co(OH)_2	2,907	500,4	$5,00 \cdot 10^{-22}$	-
$\text{Co(CH}_3\text{CO}_2)_2$	3,199	499,0	$4,99 \cdot 10^{-22}$	$7,98 \cdot 10^{20}$
CoC_2O_4	2,808	501,1	$5,01 \cdot 10^{-22}$	-

Kalsiumkobolttioksidien aukkokonsentraatiot ovat suuntaa antavia arvioita, koska alkeiskoppien tilavuudet on määritetty vain Le Bail -sovituksen avulla. Näin ollen kaavayksiköiden lukumäärä alkeiskopissa Z on tuntematon. Aukkokonsentraatiot on laskettu oletuksella $Z = 2$, koska määritetyt alkeiskoppien tilavuudet ovat noin kaksi kertaa suurempia kuin diffraktio-referenssissä [71].

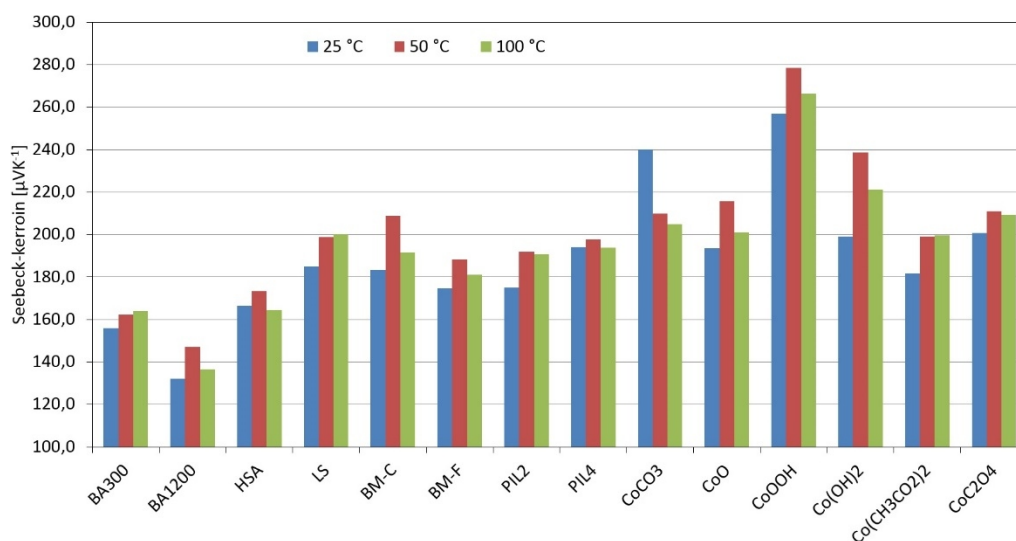
11.6 Tuotteiden termosähköiset ominaisuudet

Natriumkobolttioksidien absoluuttiset Seebeck-kertoimet eri mittauslämpötiloissa on esitetty graafisesti kuvassa 28 ja taulukoituna liitteessä 5.



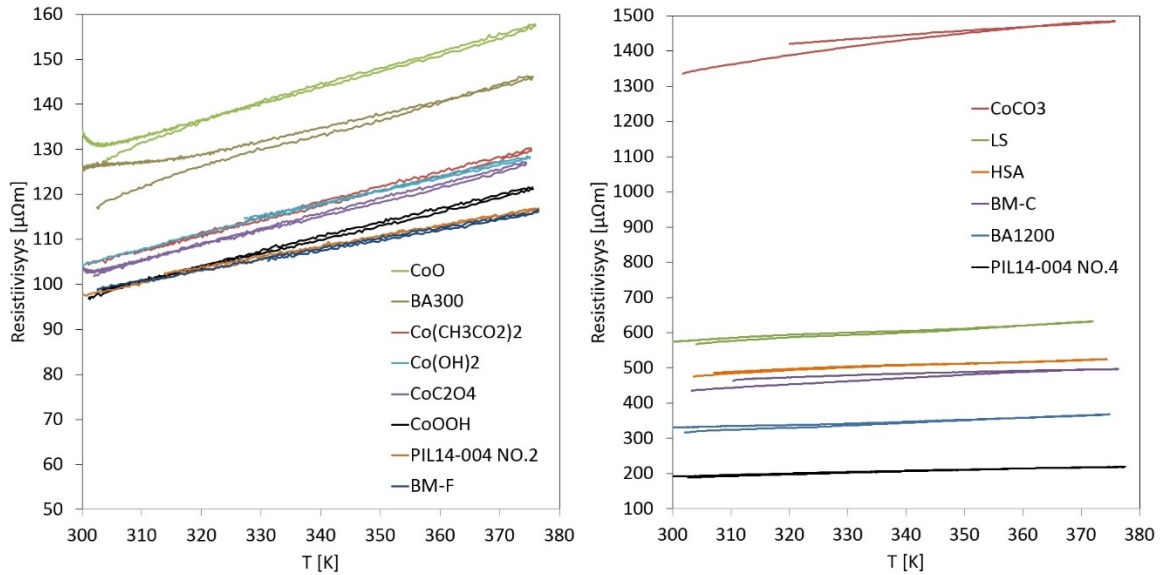
Kuva 28. Tutkittujen natriumkobolttioksidien absoluuttiset Seebeck-kertoimet lämpötiloissa 25, 50 ja 100 °C.

Kalsiumkobolttioksidien absoluuttiset Seebeck-kertoimet eri mittauslämpötiloissa on esitetty graafisesti kuvassa 29 ja taulukoituna liitteessä 5.



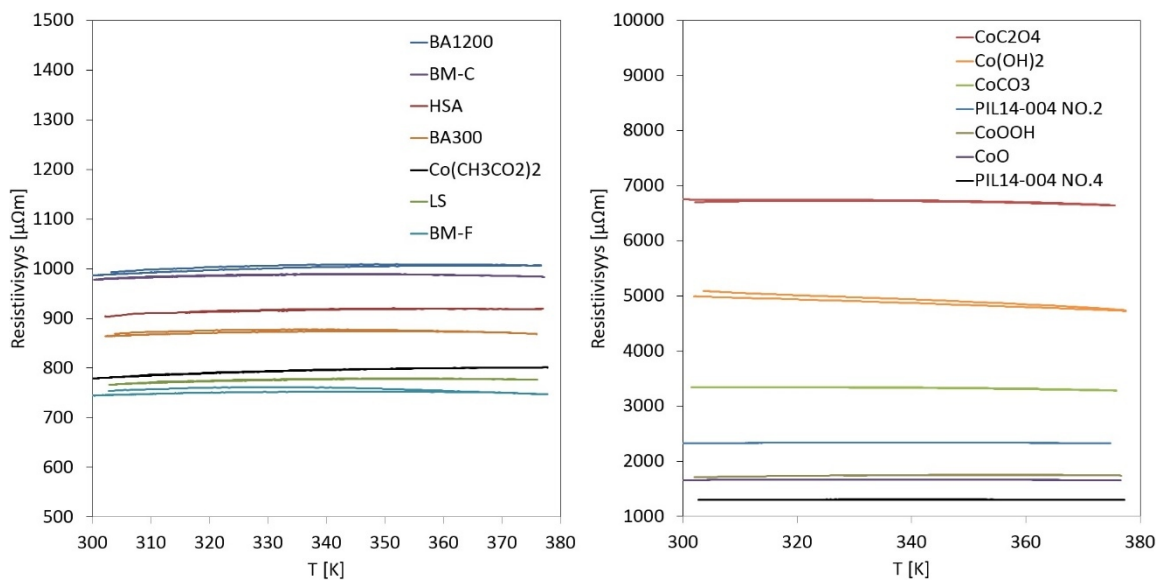
Kuva 29. Tutkittujen kalsiumkobolttioksidien absoluuttiset Seebeck-kertoimet lämpötiloissa 25, 50 ja 100 °C.

Natriumkobolttioksidien korjatut resistiivisyydet on esitetty kuvassa 30. Sähkönjohtavuudet lämpötiloissa 25, 50 ja 100 °C on esitetty taulukoituna liitteessä 5.



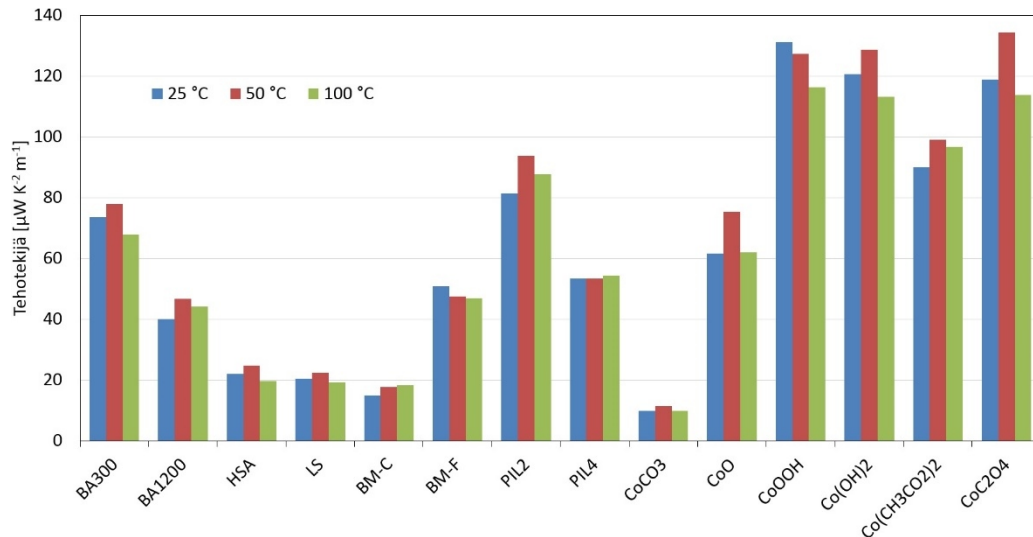
Kuva 30. Natriumkobolttioksidien korjatut resistiivisyydet 300–373 K lämpötiloissa.

Kalsiumkobolttioksidien korjatut resistiivisyydet on esitetty kuvassa 31. Sähkönjohtavuudet lämpötiloissa 25, 50 ja 100 °C on esitetty taulukoituna liitteessä 5.



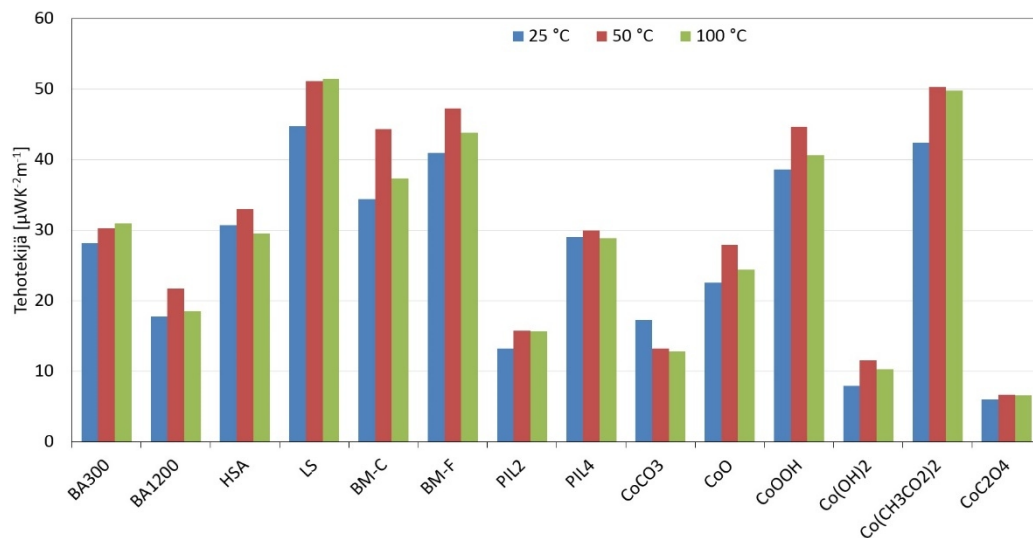
Kuva 31. Kalsiumkobolttioksidien korjatut resistiivisyydet 300–373 K lämpötiloissa.

Seebeck-kertoimen ja resistiivisyyden perusteella lasketut natriumkobolttioksidien tehotekijät (yhtälö 19) Seebeck-kerrointen mittaustilapötiloissa 25, 50 ja 100 °C on esitetty graafisesti kuvassa 32 ja taulukoituna liitteessä 5.



Kuva 32. Natriumkobolttioksidien Seebeck-kertoimesta ja resistiivisyydestä lasketut tehotekijät.

Kalsiumkobolttioksidien tehotekijät mittaustilapötiloissa on esitetty graafisesti kuvassa 33 ja taulukoituna liitteessä 5.



Kuva 33. Kalsiumkobolttioksidien Seebeck-kertoimesta ja resistiivisyydestä lasketut tehotekijät.

12 TUTKIMUSTULOSTEN TARKASTELU

Tässä luvussa tarkastellaan tutkimuksen tuloksia, suoritetaan vertailuja muihin tutkimuksiin ja kirjallisuuteen sekä esitetään tuloksista tehdyt johtopäätökset. Käytettyjen koemenetelmien pätevyyttä ja tarkkuutta arvioidaan.

12.1 Lähtöaineet

Kobolttioksidilähtöaineiden diffraktogrammit (liite 1, 1/2) ovat suurelta osin samanlaiset. HSA-, PIL2- ja PIL4-näytteiden kohdalla esiintyy lähes kaikilla 2θ -kulmilla heijastusten levenemistä, joka johtuu näytteiden pienestä kidekoosta. Diffraktogrammien Rietveld-hienonnuksen avulla määritetyt kidekoot tukevat tulkintaa. Oksidilähtöaineiden pienimmät kidekoot määritettiin näytteille HSA, PIL4 ja PIL2, tässä järjestyksessä (taulukko 5). Pienin kidekoko, 16 nm, määritettiin CoOOH-näytteelle, ja kyseisen lähtöaineen heijastukset ovatkin huomattavan leveitä (liite 1 2/2).

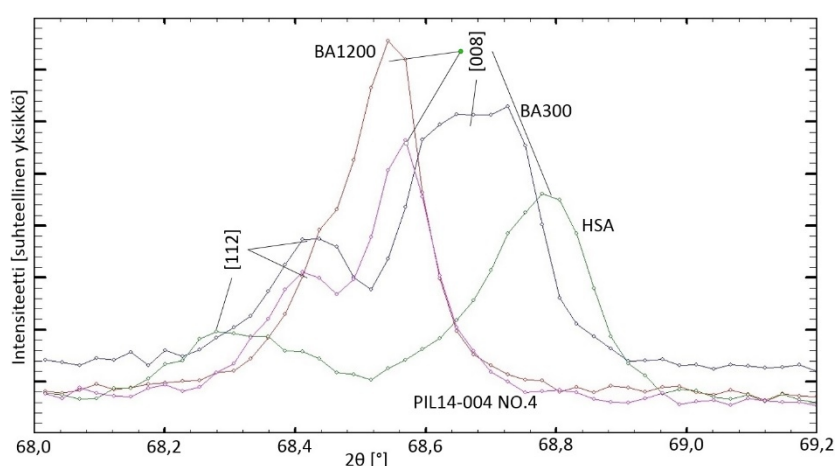
Kahdenarvoisen kobolttioksidin diffraktogrammissa (liite 1, 1/2) havaitaan 2θ -kulmilla 37, 59 ja 65 heijastukset, jotka johtuvat Co_3O_4 -faasin intensiivisimmistä heijastuksista. Myös muita sekavalenssikobolttioksidin heijastuksia on havaittavissa CoO-näytteen diffraktogrammissa, ja 14:stä selvästi havaittavasta heijastuksesta ainoastaan kahdeksan kuuluu CoO-faasille. CoO-faasin heijastukset esiintyvät 2θ -kulmilla 36,5; 42,4; 61,5; 73,5; 77,5; 92,5; 104 ja 108 °.

Kobolttioksidien lisäksi tutkituista reaktiivisemmista lähtöaineista kobolttikarbonaatti CoCO_3 ja kobolttioksalaatti CoC_2O_4 ovat amorfisia. Kobolttioksalaatin diffraktogrammissa on pienillä 2θ -kulmilla havaittavissa kaksi heikkoa heijastusta. Kobolttikarbonaatin diffraktogrammissa heijastuksia ei näy lainkaan. Kobolttihydroksidi $\text{Co}(\text{OH})_2$, kobolttioksihydroksidi CoOOH ja kobolttiasetaatti $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ovat kiteisiä. Kobolttioksihydroksidin CoOOH lisäksi kobolttihydroksidin $\text{Co}(\text{OH})_2$ heijastukset ovat leveitä, ja myös kobolttihydroksidille määritettiin Rietveld-hienonnuksen avulla pieni, 37 nm, kidekoko. Kobolttiasetaatin diffraktogrammin intensiivisin heijastus 2θ -kulmalla 12,8 ° on erittäin korkea suhteessa muihin näytteen heijastuksiin, mikä viittaa huomattavan korostuneeseen [011]-kidetasoon.

Sekavalenssioksidoista vain HSA sisälsi havaittavissa olevan määrän adsorboitunutta vettä (taulukko 6). HSA-näytteen hygroskooppisuus johtuu suuresta ominaispinta-alasta, toisin sanoen pienestä partikkelikoosta. Kaikkien sekavalenssioksidien O/Co-suhde on yli 1,3. Kaikista lähtöaineista eniten adsorboitunutta vettä sisälsi CoCO_3 . CoO- ja Co(OH)_2 -lähtöaineet sisälsivät HSA-näytteeseen verrattavan määrän vettä, noin 1,5 m-%. Sekavalenssioksidien Rietveld-hienonnus ei paljastanut huomattavia trendejä oksidin happipitoisuuden ja hilaparametrien suhteen. Lähtöaineiden hilaparametrit vastaavat hyvin diffraktioreferenssien arvoja.

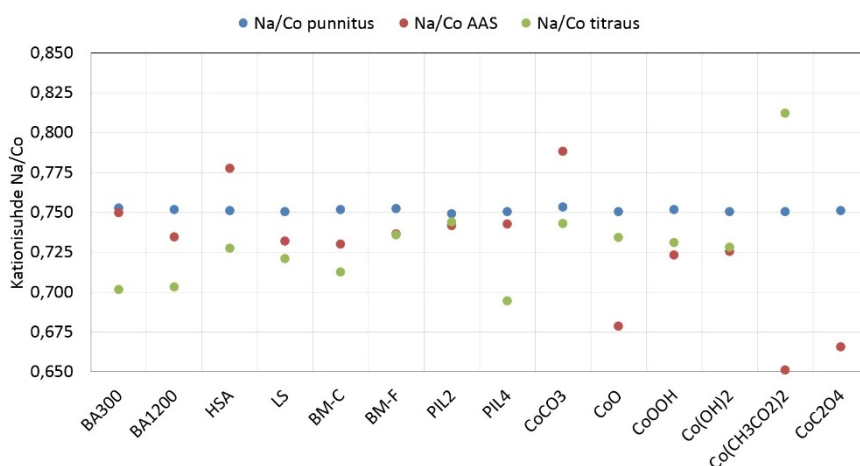
12.2 Natriumkobolttioksidit

Röntgendiffraktiometriausten perusteella (liite 2) lähes kaikista lähtöaineista valmistettu natriumkobolttioksidi on puhdasta. Vain kobolttioksalaatista valmistettu Na_xCoO_2 sisältää huomattavan määrän epäpuhtauksia. Kobolttioksalaatista valmistetun näytteen epäpuhtausfaasit ovat koboltin oksideja CoO ja Co_3O_4 . Kaikissa $\text{Na}_{0,75}\text{CoO}_2$ -diffraktogrammeissa intensiivisin heijastus esiintyy noin 2θ -kulmalla 16° . Huomattavaa eroa eri näytteiden diffraktogrammeissa on heijastusten jakautumisessa 2θ -kulmilla $68\text{--}69$, $80\text{--}81$ ja $89,5\text{--}90,5^\circ$. Neljän näytteen heijastusten jakautumista 2θ -kulmilla $68\text{--}69^\circ$, joilla heijastuksen jakautuminen on selkeimmin havaittavissa, havainnollistaa kuva 34.



Kuva 34. Neljän eri Na_xCoO_2 -näytteen diffraktogrammit 2θ -kulmilla $68,0\text{--}69,2^\circ$. Havaittavissa on eriasteista heijastuksen jakautumista. Näytteen BA1200 heijastus on vähiten jakautunut ja näytteen HSA heijastus on eniten jakautunut.

Heijastusten jakautuminen johtuu todennäköisesti natriumpitoisuuden vaihtelusta eri näytteiden välillä. Natriumkobolttioksidille on raportoitu kidemuodon muutos kun natriumin stoikiometrinen kerroin on lähellä arvoa 0,75 [105]. Näytteen lämmittäminen noin 50 °C:een saa osan natriumioneista siirtymään korkeamman symmetrian atomipaikalta matalamman symmetrian paikalle [105]. Heijastusten jakautuminen ei korreloi AAS-mittauksin määritettyjen kationisuhteiden kanssa (taulukko 9), joten todennäköisin syy heijastusten jakautumiseen on erilaisten kidemuotojen läsnäolo näytteissä. Molemmat kidemuodot kuuluvat avaruusryhmään P63/mmc. Lähtöaineiden punnitustuloksista, AAS-tuloksista ja jodometriatuloksista lasketut Na/Co-kationisuhdet on esitetty graafisesti kuvassa 35.

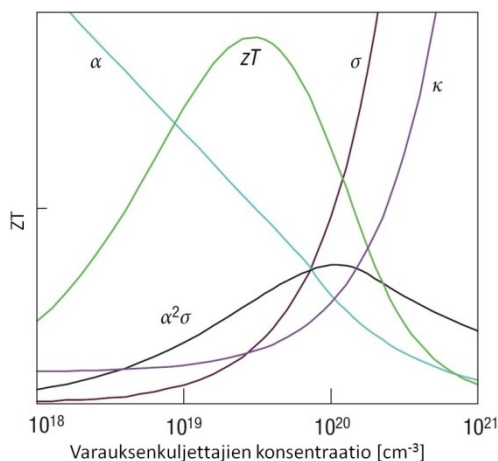


Kuva 35. Natriumkobolttioksidien lähtöaineiden punnitustuloksista, AAS-tuloksista ja jodometria-tuloksista lasketut kationisuhdet. Titraustulosten laskuissa on oletettu yhdisteen sisältävän tasan kaksi happea kaavayksikköä kohden (Na_xCoO_2). Kobolttioksalaatin titraustuloksesta laskettu kationisuhde on jätetty pois ilmeisen virheellisen tuloksen ($\text{Na/Co} = 1,151$) takia.

Kuvasta 35 havaitaan, että synteesin aikana reaktioseoksen natriumpitoisuus laskee. AAS-tulosten ja jodometriatulosten välillä on joidenkin näytteiden kohdalla suuria eroja. Tämä viittaa AAS-menetelmän epätarkkuuteen natriumin ja koboltin kationisuhteen määrittämisessä. Osalla näytteistä AAS-tuloksesta ja titraustuloksesta lasketut kationisuhdet osuvat lähelle toisiaan. Näiden näytteiden kohdalla määritettyä kationisuhdetta voidaan pitää tarkempana kuin tuloksia, joissa AAS- ja titraustulos eroavat merkittävästi toisistaan. Liuosmenetelmät voisivat tuottaa atomiabsorptiospektroskopiaa tarkempia tuloksia kerrosrakenteisten kobolttioksidien kationisuhdeten määrittämisessä. Liotetun näytteen

natrium- ja kalsiumpitoisuudet voidaan määrittää ioniselektiivisten elektrodien avulla [106]. Koboltin määrä voidaan selvittää liuosfaasissa EDTA-titrauksen avulla, koska EDTA kelatoi sekä kahden- että kolmenarvoisia koboltti-ioneja [107].

Natriumkobolttioksidoissa koboltin keskimääräisen hapetusasteen havaittiin olevan suurempi kuin teoreettinen +3,25. Tulos tukee oletusta natriumin haihtumisesta synteesin aikana. Keskimääräisistä hapetusasteista ja röntgendiffraktioanalyysillä määritetyistä yksikkökoppien tilavuuksista laskettiin arviot faasien aukkokonsentraatioille (taulukko 12). Kaikkien puhtaiden näytteiden aukkokonsentraatiot ovat huomattavasti suurempia kuin 10^{21} cm^{-3} . Vertailun vuoksi kuva 5 esitetään tässä uudestaan.



Kuva 5. Hyvyyssluvun (ZT 0–1), Seebeck-kertoimen (α 0–500 $\mu\text{V K}^{-1}$), sähkönjohtavuuden (σ 0–5000 S cm^{-1}), lämmönjohtavuuden (κ 0–10 $\text{W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$) ja tehoteijän väliset riippuvuudet varauksenkuljettajien konsentraation funktiona. Muokattu lähteestä [4].

Havaitaan, että natriumkobolttioksidien aukkokonsentraatiot ovat kuvan 5 esittämän kuvaajan oikeassa laidassa. Toisin sanoen näytteet ovat erittäin voimakkaasti yliseostettuja, eikä optimaaliseen termosähköiseen suorituskyykyyn näin ollen todennäköisesti päästä. Koboltin keskimääräisen hapetusasteen pienentäminen Na_xCoO_2 -faasissa, toisin sanoen natriumpitoisuuden kasvattaminen, pienentää aukkojen konsentraatiota ja parantaa termosähköistä suorituskyykyä.

Huoneenlämpötilassa natriumkobolttioksidille stoikiometrialla $\text{Na}_{0,75}\text{CoO}_2$ Seebeck-kertoimen arvoksi on raportoitu $120 \mu\text{V K}^{-1}$ [24] ja $83 \mu\text{V K}^{-1}$ [26]. 100°C lämpötilassa on raportoitu arvo $87 \mu\text{V K}^{-1}$ [26]. Useimpien tässä työssä valmistettujen natriumkobolttioksidien Seebeck-kertoimet ovat edellä mainittuja monikiteisen natriumkobolttioksidin kirjallisuusarvoja suurempia (kuva 28, liite 5). Vain BM-F -näytteen Seebeck-kerroin jää alle kirjallisuusarvojen kaikissa mittauslämpötiloissa. Näytteen BM-C Seebeck-kerroin on hieman kirjallisuusarvoa pienempi huoneenlämpötilassa. Syynä Seebeck-kerrointen vaihteluun voi olla lähtöaineiden sisältämien alkuaineiden lisäksi natriumpitoisuuden vaihtelu näytteiden välillä. Viitatus kirjallisuusarvot 83 ja $87 \mu\text{V K}^{-1}$ on määritetty polymeerikompleksimenetelmällä valmistetulle, puhtaalle $\text{Na}_{0,75}\text{CoO}_2$ -faasille [26].

Samalle polymeerikompleksimenetelmällä valmistetulle faasille on raportoitu resistiivisyydet 75 ja $80 \mu\Omega\text{m}$ 25 ja 100°C lämpötiloissa [26]. Monikiteisen natriumkobolttioksidin resistiivisyys vastaa siis suuruudeltaan yksittäiskiteen resistiivisyyttä kidefasojen vastaisesti [23]. Tässä työssä valmistettujen natriumkobolttioksidien resistiivisyys vaihtelee suuresti. Pienimmät resistiivisyydet huoneenlämpötilassa ovat noin $100 \mu\Omega\text{m}$ näytteillä BM-F, PIL14-004 NO.2 ja CoOOH (kuva 30). Ylivoimaisesti suurin resistiivisyys, $1350\text{--}1450 \mu\Omega\text{m}$ lämpötilavälillä $25\text{--}100^\circ\text{C}$, määritettiin CoCO_3 -näytteelle (kuva 30). Suuri vaikutus monikiteisen materiaalin resistiivisyyteen on pelletin puristamisella ja sintteröintimenetelmällä. Myös kide- ja partikkelikoot vaikuttavat huomattavasti näytteen resistiivisyyteen kiderajojen kautta. Tässä työssä valmistettujen natriumkobolttioksidien resistiivisyys on huoneenlämpötilassa pienimmilläänkin yli kaksinkertainen kirjallisuusarvoihin verrattuna. Vaihtamalla perinteinen sintteröinti korkeassa lämpötilassa kehittyneempään sintteröintimenetelmään kuten SPS, HIP tai mikroaaltosintteröinti, voidaan natriumkobolttioksidien resistiivisyyttä todennäköisesti pienentää tässä työssä määritettyihin arvoihin verrattuna.

Monikiteisen natriumkobolttioksidin tehotekijäksi on raportoitu noin $90 \mu\text{W K}^{-2} \text{m}^{-1}$ $25\text{--}100^\circ\text{C}$ lämpötiloissa [26]. Tässä työssä valmistetuista natriumkobolttioksidoista lähellä kirjallisuusarvoja ovat näytteiden PIL2 ja $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ tehotekijät (kuva 32, liite 5). Näytteiden CoOOH , $\text{Co}(\text{OH})_2$ ja CoC_2O_4 tehotekijät ovat kirjallisuusarvoja hieman suurempia välillä 115--

$125 \mu\text{W K}^{-2} \text{m}^{-1}$. Muiden näytteiden tehoteijät ovat pienempiä välillä $10\text{--}70 \mu\text{W K}^{-2} \text{m}^{-1}$. Jos oletetaan faasin lämmönjohtavuudeksi $1,6 \text{ W K}^{-1} \text{m}^{-1}$ [16], vastaavat tehoteijän arvot $115\text{--}125 \mu\text{W K}^{-2} \text{m}^{-1}$ dimensiottomia hyvyyslukuja $0,027\text{--}0,029$ lämpötilassa 100°C . Pienet tehoteijöiden arvot johtuvat pääasiassa suuresta resistiivisyydestä.

12.3 Kalsiumkobolttioksidit

Tutkituista lähtöaineista 900°C :ssa puhdasta kalsiumkobolttioksidia tuottivat röntgen-diffraktiomittausten perusteella kaikki sekavalenssikobolttioksidit ja kobolttiasetaatti $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$. Muissa näytteissä on havaittavissa toista kalsiumkobolttioksidifaasia $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, kobolttioksidia Co_3O_4 ja joissain tapauksissa kalsiumoksidia CaO . Huomattavaa on, että synteasilämpötilan laskeminen 800°C :een vähentää huomattavasti epäpuhtausfaasien määrää, kun käytetään reaktiivisempia lähtöaineita. 800°C :ssa kobolttihydroksidi $\text{Co}(\text{OH})_2$ tuottaa puhdasta faasia, ja lähtöaineet CoOOH ja CoO tuottavat lähes puhdasta faasia. 900°C lämpötilassa valmistettujen kalsiumkobolttioksidien röntgendiffraktiotulosten Le Bail -sovituksella määritetyt hilaparametrit vastaavat hyvin kirjallisuusarvoja. Kalsiumkobolttioksidien määritetyt kidekoot (taulukko 8) ovat pienempiä kuin natriumkobolttioksidoilla, ja niissä on vähemmän vaihtelua näytteiden kesken.

ICP-AES- ja röntgenfluoresenssimittaukset osoittautuivat epäluotettaviksi Ca/Co -kationisuhteen määrittämisessä. Toisaalta kalsiumin haihtuminen synteessin aikana ei ole yhtä suuri ongelma kuin natriumin haihtuminen, joten lähtöaineiden punnitustuloksista lasketut kationisuhteet ovat todennäköisesti päteviä. Kalsiumkobolttioksidoissa koboltin keskimääräisen hapetusasteen havaittiin jodometrisen titrauksen perusteella olevan hieman teoreettista arvoa $+3,235$ pienempiä. Natriumkobolttioksidoissa havaittiin käänteinen ilmiö. Vain näytteiden BA1200, LS ja BM-C keskimääräiset koboltin hapetusasteet ylittivät huomattavasti arvon $+3,2$. Näytteiden BA1200 ja BM-C keskimääräiset koboltin hapetusasteet ovat $3,223$ ja $3,222$. Myös näiden näytteiden resistiivisyydet ovat huomattavan lähellä toisiaan. LS-näytteen koboltin keskimääräinen hapetusaste on ainoana teoreettista hapetusastetta suurempi arvolla $3,250$ ja sen mitattu resistiivisyys on noin 22% pienempi kuin näytteiden BA1200 ja BM-C. Muiden näytteiden kohdalla vastaavia korrelaatioita ei havaittu.

Monikiteiselle kalsiumkobolttioksidille on raportoitu Seebeck-kertoimen arvoiksi huoneenlämpötilassa $130 \mu\text{V K}^{-1}$ [27, 108] ja $125 \mu\text{V K}^{-1}$ [71]. Lämpötilassa 100°C on raportoitu Seebeck-kertoimen arvo $120 \mu\text{V K}^{-1}$ [109]. Tässä työssä valmistettujen kalsiumkobolttioksidien Seebeck-kertoimet ovat huomattavasti kirjallisuusarvoja suurempia (kuva 29, liite 5). Pienin tässä työssä määritetty kalsiumkobolttioksidin Seebeck-kerroin määritettiin näytteelle BA1200 ja sen arvo on noin $130 \mu\text{V K}^{-1}$. Näytteet BA300 ja HSA yltävät arvoon $160 \mu\text{V K}^{-1}$ ja muiden näytteiden Seebeck-kertoimet ovat yli $180 \mu\text{V K}^{-1}$. Huomattavan poikkeuksen tekee CoOOH, joka yltää arvoon $270 \mu\text{V K}^{-1}$. Kalsiumkobolttioksidien Seebeck-kertoimissa on näytteiden kesken vähemmän vaihtelua kuin natriumkobolttioksidoissa, mutta suurin mitattu arvo on huomattavasti kauempana tulosten keskiarvosta.

Kalsiumkobolttioksidin resistiivisyydeksi on huoneenlämpötilassa raportoitu $150 \mu\Omega\text{m}$ [27, 108]. Huoneenlämpötilan ja 100°C :een välillä resistiivisyys on $114\text{--}118 \mu\Omega\text{m}$ [28]. Kuumennettaessa kalsiumkobolttioksidi 700°C lämpötilaan, resistiivisyys pienenee arvoon $95 \mu\Omega\text{m}$ [28]. Tässä työssä määritetyt kalsiumkobolttioksidien resistiivisyydet ovat huomattavasti kirjallisuusarvoja suurempia. Ero kirjallisuusarvoihin on suurempi kuin natriumkobolttioksidoilla ja pienin kalsiumkobolttioksidien resistiivisyysarvo näytteellä BM-F (kuva 31) on noin viisinkertainen kirjallisuusarvoihin verrattuna. Kuten natriumkobolttioksidoilla, myös kalsiumkobolttioksidien resistiivisyydet vaihtelevat suuresti näytteiden välillä. Ero pienimmän ja suurimman mitatun resistiivisyyden välillä on lähes 10-kertainen. Tulokset jättävät huomattavasti parantamisen varaa näytteiden resistiivisyyden osalta. Kalsiumkobolttioksidoille määritettiin suuremmat resistiivisyydet kuin natriumkobolttioksidoille. Lasketut varauksenkuljettajien konsentraatiot tukevat tulosta; natriumkobolttioksidien aukkokonsentraatiot ovat noin kertaluokkaa suurempia kuin kalsiumkobolttioksidien.

Resistiivisyyden pienentämiseen on useita erilaisia keinoja. Kalsiumin substituointi suuremmilla kationeilla kuten strontiumilla pienentää materiaalin resistiivisyyttä, koska CoO_2 -kerrosten jännitteet pienenevät kerroksen suunnassa [110]. Resistiivisyyttä on myös onnistuttu pienentämään kiteiden suuntaamisella magneettikentän avulla [28]. Kiteiden

suuntaaminen nesteessä 3 T magneettikentän avulla pienentää SPS-sintteröidyn materiaalin resistiivisyyttä lähes 50 % [28].

Kalsiumkobolttioksidille on raportoitu tehotekijän arvoksi 100 °C lämpötilassa noin $120 \mu\text{W K}^{-2} \text{m}^{-1}$ [28]. 700 °C lämpötilassa tehotekijän arvoksi raportoitu $116 \mu\text{W K}^{-2} \text{m}^{-1}$ [111]. Tässä työssä valmistettujen kalsiumkobolttioksidien tehotekijät ovat välillä $5\text{--}50 \mu\text{W K}^{-2} \text{m}^{-1}$. Kaikki kalsiumkobolttioksidien tehotekijöiden arvot ovat huomattavasti kirjallisuusarvoja pienempiä johtuen erittäin suurista resistiivisyyden arvoista. Suurimmat tehotekijöiden arvot ovat näytteillä LS, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ja BM-F. Kalsiumkobolttioksidadeista pienimmät tehotekijät ovat näytteillä CoC_2O_4 , $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoCO_3 ja PIL2. Eri lähtöaineet tuottivat parhaat tulokset natrium- ja kalsiumkobolttioksidadeissa. Ainoastaan CoOOH - ja $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ -lähtöaineet tuottivat suuren tehotekijän molemmissa materiaaleissa.

Yli 1000 °C lämpötilassa $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -faasi hajoaa $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ -faasiksi (326-faasi), jonka Seebeckkerroin on yli $600 \mu\text{V K}^{-1}$ 100 °C lämpötilassa [109]. Kalsiumkobolttioksidin hajoaminen 326-faasiksi 1000 °C lämpötilassa havaittiin myös tässä työssä. $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ -faasin suuri Seebeckkertoimen arvo ei kuitenkaan johda parempaan termosähköiseen suorituskyykyyn, koska resistiivisyys on useita kertaluokkia suurempi kuin $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -faasilla [109].

13 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Natriumkobolttioksidadeista paras termosähköinen suorituskyyky tehotekijän perusteella on näytteillä, jotka valmistettiin CoOOH -, $\text{Co}(\text{OH})_2$ - ja CoC_2O_4 -lähtöaineista. Mielenkiintoisesti oksalaattinäyte tuotti korkean tehotekijän arvon epäpuhtauksista huolimatta. Pienin resistiivisyys on näytteillä BM-F ja PIL14-004 NO.2, mutta niiden Seebeckkertoimet eivät yllä parhaiden näytteiden tasolle. Ero suurimpien ja pienimpien tehotekijöiden välillä on noin 13-kertainen. Valitettavasti mitään selkeitä korrelaatioita materiaalien hilaparametrien, koboltin keskimääräisen hapetusasteen tai muiden ominaisuuksien välillä ei havaittu. Osasyys tähän on varmasti mittausepätarkuus, joka herkissä sähköisissä mittauksissa voi kasvaa suureksi.

Kalsiumkobolttioksidoista korkeimpaan tehotehokijän arvoon ylsivät näytteet LS, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ ja BM-F. Kaikkien kalsiumkobolttioksidien tehotehokijat olivat kuitenkin huomattavasti kirjallisuusarvoja pienempiä johtuen erittäin suurista resistiivisyyesarvoista. Seebeck-mittaukset kuitenkin tuottivat erittäin lupaavia tuloksia, ja kaikkien kalsiumkobolttioksidien arvot olivat kirjallisuusarvoja suurempia. Molempien materiaalien resistiivisyyttä voidaan todennäköisesti pienentää huomattavasti uniaksisiaalisella pellettien puristamisella, jolloin kiteet suuntautuvat enemmän kuin isostaattisessa puristuksessa.

Tämän työn perusteella tutkitut koboltilähtöaineet soveltuvat erinomaisesti termosähköisten natrium- ja kalsiumkobolttioksidien valmistukseen. Optimaaliset synteesilämpötilat kiinteän olomuodon synteesille ovat tässä työssä käytettyjä lämpötiloja pienempiä. Natriumkobolttioksidin synteesissä lähes kaikilla lähtöaineilla optimaalinen synteesilämpötila on välillä 750–900 °C. Kobolttioksalaatin kohdalla lämpötilaa voi olla tarpeen laskea enemmän. Kalsiumkobolttioksidin valmistuksessa sekavalenssioksidoista tai kobolttiasetaatista optimaalinen lämpötila on välillä 800–900 °C. Lähtöaineille CoO , CoOOH ja $\text{Co}(\text{OH})_2$ optimaalinen lämpötila on välillä 700–800 °C, ja lähtöaineille CoCO_3 ja CoC_2O_4 lämpötilaa täytyy laskea vielä enemmän.

14 JATKOTUTKIMUSEHDOTUKSET

Tässä työssä valmistettujen termosähköisten kobolttioksidien Seebeck-kertoimet määritettiin manuaalisesti lämpötiloissa 25, 50 ja 100 °C. Kyseiset materiaalit kuitenkin soveltuvat parhaiten huomattavasti korkeampiin lämpötiloihin, joten Seebeck-kerrointen tietokoneohjattu määrittäminen huoneenlämpötilasta noin 800 °C lämpötilaan saakka on suositeltavaa. Myös resistiivisyyden määrittäminen korkeissa lämpötiloissa on tarpeen. Lämpötiloissa, joissa termisesti eksitoituneita varauksenkuljettajia on enemmän kuin seostamalla luotuja, toisin sanoen puolijohteen intrinsiikkisellä alueella, voidaan resistiivisyyden määrittäksen avulla laskea puolijohteen *band gap* -energia. Koska valmistetut termosähköiset kobolttioksidit ovat vahvasti seostettuja puolijohteita, niiden intrinsiikkinen alue sijaitsee erittäin korkeissa lämpötiloissa.

Täydellisen termosähköisen karakterisoinnin saavuttamiseksi täytyy määrittää materiaalin lämmönjohtavuus. Lämmönjohtavuuden määrittäminen voidaan tehdä joko suoraan mittaamalla näytteen kokonaislämmönjohtavuus (kappale 6.3), tai vaihtoehtoisesti Harman-menetelmän (kappale 6.4) avulla, koska näytteiden Seebeck-kertoimet ja resistiivisyydet tunnetaan. Kun Harman-menetelmän avulla määritetään materiaalin hyvyysluku, voidaan kokonaislämmönjohtavuus laskea.

Synteesien tarkempi optimointi on tarpeen, jos tutkituista lähtöaineista halutaan tuottaa mahdollisimman tehokkaita termosähköisiä kobolttioksidgeja. Molemmista termosähköisissä kobolttioksidgeissa esiintyvät pienet epäpuhtaudet voidaan todennäköisesti poistaa laskemalla synteesilämpötilaa.

Mahdollisimman suuren termosähköisen suorituskyvyn saavuttamiseksi tuotettujen kobolttioksidien resistiivisyyttä täytyy pienentää. Menetelmät kuten SPS, HIP tai mikroaaltosintterointi todennäköisesti tuottavat materiaalille tavallista sintterointia suuremman tiheyden ja pienemmän resistiivisyyden. Myös uniaksiaalisen paineen käyttö ja kiteiden magneettinen suuntaus pellettien valmistuksessa ovat eduksi resistiivisyyden kannalta.

LÄHTEET

1. S.M. Kauzlarich, S.R. Brown, G.J. Snyder, Zintl phases for thermoelectric devices, *Dalton Trans.* (2007) 2099-2107.
2. E.S. Toberer, A.F. May, G.J. Snyder, Zintl chemistry for designing high efficiency thermoelectric materials, *Chem. Mater.* **22** (2010) 624-634.
3. H.J. Goldsmid, The thermoelectric and related effects, Teoksessa *Introduction to thermoelectricity*, toim. R. Hull, R.M. Osgood, J. Parisi, H. Warlimont, Springer, Heidelberg 2010, ss. 1-6.
4. G.J. Snyder, E.S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nat. Mater.* **7** (2008) 105-114.
5. H.J. Goldsmid, Optimisation and selection of semiconductor thermoelements, Teoksessa *Introduction to thermoelectricity*, toim. R. Hull, R.M. Osgood, J. Parisi, H. Warlimont, Springer, Heidelberg 2010, ss. 43-62.
6. H.J. Goldsmid, Thermoelectric properties of metals and semiconductors, Teoksessa *Introduction to thermoelectricity*, toim. R. Hull, R.M. Osgood, J. Parisi, H. Warlimont, Springer, Heidelberg 2010, ss. 23-41.
7. G.J. Snyder, M. Christensen, E. Nishibori, T. Caillat, B.B. Iversen, Disordered zinc in Zn_4Sb_3 with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties, *Nat. Mater.* **3** (2004) 458-463.
8. H. Wang, Y. Pei, A.D. LaLonde, G.J. Snyder, Material design considerations based on thermoelectric quality factor, Teoksessa *Thermoelectric nanomaterials: Materials design and applications*, toim. K. Koumoto, T. Mori, Springer, Heidelberg 2013, ss. 3-32.
9. H.J. Goldsmid, Theory of thermoelectric refrigeration and generation, Teoksessa *Introduction to thermoelectricity*, toim. R. Hull, R.M. Osgood, J. Parisi, H. Warlimont, Springer, Heidelberg 2010, ss. 7-21.
10. C. Godart, A.P. Gonçalves, E.B. Lopes, B. Villeroy, Role of structures on thermal conductivity in thermoelectric materials, Teoksessa *Properties and applications of thermoelectric materials*, toim. V. Zlatić, A.C. Hewson, Springer, London 2009, ss. 19-49.
11. D.M. Rowe, Thermoelectrics, an environmentally-friendly source of electrical power, *Renew. Energ.* **16** (1999) 1251-1256.
12. W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, T.M. Tritt, Unique nanostructures and enhanced thermoelectric performance of melt-spun BiSbTe alloys, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 102111.

13. A.D. LaLonde, Y. Pei, H. Wang, G.J. Snyder, Lead telluride alloy thermoelectrics, *Mater. Today* **14** (2011) 526-532.
14. Anonymi, VII. research & development - knowledgebase - resources, www.marlow.com/resources/knowledgebase/vii-research-development.html, 27.8.2014.
15. Y. Wang, Y. Sui, P. Ren, L. Wang, X. Wang, W. Su, H. Fan, Strongly correlated properties and enhanced thermoelectric response in $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$ (M = Fe, Mn, and Cu), *Chem. Mater.* **22** (2010) 1155-1163.
16. M. Ito, T. Nagira, D. Furumoto, S. Katsuyama, H. Nagai, Synthesis of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ thermoelectric oxides by the polymerized complex method, *Scr. Mater.* **48** (2003) 403-408.
17. C. Chen, T. Zhang, R. Donelson, D. Chu, R. Tian, T.T. Tan, S. Li, Thermopower and chemical stability of $\text{Na}_{0.77}\text{CoO}_2/\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ composites, *Acta Mater.* **63** (2014) 99-106.
18. Anonymi, TES new energy, <http://tes-ne.com/English/>, 22.3.2015.
19. Anonymi, Waste heat power generation, <http://tes-ne.com/English/waste-heat/>, 22.3.2015.
20. S. Schlecht, C. Erk, M. Yosef, Nanoscale zinc antimonides: Synthesis and phase stability, *Inorg. Chem.* **45** (2006) 1693-1697.
21. G. Rayner-Canham, T. Overton, 20.7 group 9: Cobalt, Teoksessa *Descriptive inorganic chemistry*, W.H. Freeman and Company, New York 2010, ss. 558-561.
22. I. Terasaki, Layered cobalt oxides: Correlated electrons for thermoelectrics, Teoksessa *Thermoelectric nanomaterials: Materials design and applications*, toim. K. Koumoto, T. Mori, Springer, Heidelberg 2013, ss. 51-70.
23. I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals, *Phys. Rev. B* **56** (1997) R12685-R12687.
24. T. Motohashi, E. Naujalis, R. Ueda, K. Isawa, M. Karppinen, H. Yamauchi, Simultaneously enhanced thermoelectric power and reduced resistivity of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ by controlling Na nonstoichiometry, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 1480-1482.
25. M. Karppinen, H. Fjellvåg, T. Konno, Y. Morita, T. Motohashi, H. Yamauchi, Evidence for oxygen vacancies in misfit-layered calcium cobalt oxide, $[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_q\text{CoO}_2$, *Chem. Mater.* **16** (2004) 2790-2793.

26. T. Seetawan, V. Amornkitbamrung, T. Burinprakhon, S. Maensiri, K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka, Thermoelectric power and electrical resistivity of Ag-doped $\text{Na}_{1.5}\text{Co}_2\text{O}_4$, *J. Alloys Compd.* **407** (2006) 314-317.
27. Y. Miyazaki, Crystal structure and thermoelectric properties of the misfit-layered cobalt oxides, *Solid State Ionics* **172** (2004) 463-467.
28. Y. Zhou, I. Matsubara, S. Horii, T. Takeuchi, R. Funahashi, M. Shikano, J. Shimoyama, K. Kishio, W. Shin, N. Izu, N. Murayama, Thermoelectric properties of highly grain-aligned and densified Co-based oxide ceramics, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 2653-2658.
29. X.-D. Zhou, L.R. Pederson, E. Thomsen, Z. Nie, G. Coffey, Nonstoichiometry and transport properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4\pm x}\text{O}_{9+6}$ ($x=0-0.4$), *Electrochem. Solid St.* **12** (2009) F1-F3.
30. S. Fujii, M. Yoshiya, A. Yumura, Y. Miyauchi, M. Tada, H. Yasuda, Impact of dynamic interlayer interactions on thermal conductivity of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, *J. Electron. Mater.* **43** (2014) 1905-1915.
31. K. Knížek, Z. Jiráček, J. Hejtmánek, M. Maryško, J. Buršík, Structure and properties of novel cobaltates $\text{Ln}_{0.3}\text{CoO}_2$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Pr , and Nd), *J. Appl. Phys.* **111** (2012) 07D707 1-3.
32. A. Jiamprasertboon, Y. Okamoto, Z. Hiroi, T. Siritanon, Thermoelectric properties of Sr and Mg double-substituted LaCoO_3 at room temperature, *Ceram. Int.* **40** (2014) 12729-12735.
33. M.A. Seňarís-Rodríguez, J.B. Goodenough, LaCoO_3 revisited, *J. Solid State Chem.* **116** (1995) 224-231.
34. K. Koumoto, I. Terasaki, R. Funahashi, Complex oxide materials for potential thermoelectric applications, *MRS Bull.* **31** (2006) 206-210.
35. M.B. Maple, R.E. Baumbach, J.J. Hamlin, P.C. Ho, L. Shu, D.E. MacLaughlin, Z. Henkie, R. Wawryk, T. Cichorek, A. Pietraszko, Strongly correlated electron phenomena in the filled skutterudites, Teoksessa *Properties and applications of thermoelectric materials*, toim. V. Zlatić, A.C. Hewson, Springer, London 2009, ss. 1-18.
36. Y. Kawaharada, K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka, Thermoelectric properties of CoSb_3 , *J. Alloy Compd.* **315** (2001) 193-197.
37. W. Jeitschko, D.J. Braun, $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ with filled CoAs type structure and isotypic $\text{Ln}_x\text{M}_y\text{P}_z$, *Acta Crystallogr.* **33** (1977) 3401.
38. S. Katsuyama, Y. Kanayama, M. Ito, K. Majima, H. Nagai, Thermoelectric properties of CoSb_3 with dispersed FeSb_2 particles, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 3484-3489.

39. S. Katsuyama, M. Watanabe, M. Kuroki, T. Maehata, M. Ito, Effect of NiSb on the thermoelectric properties of skutterudite CoSb₃, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 2758-2764.
40. S. Katsuyama, Y. Shichijo, M. Ito, K. Majima, H. Nagai, Thermoelectric properties of the skutterudite Co_{1-x}Fe_xSb₃ system, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 6708-6712.
41. Y. Nagamoto, K. Tanaka, T. Koyanagi, Transport properties of heavily doped n-type CoSb₃, *Proceedings of the XVII international conference on thermoelectrics*, Nagoya, Japan 1998, 302-305.
42. G.A. Slack, V.G. Tsoukala, Some properties of semiconducting IrSb₃, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 1665-1671.
43. L.D. Chen, T. Kawahara, X.F. Tang, T. Goto, T. Hirai, J.S. Dyck, W. Chen, C. Uher, Anomalous barium filling fraction and n-type thermoelectric performance of Ba_yCo₄Sb₁₂, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 1864-1868.
44. J.S. Dyck, W. Chen, C. Uher, L. Chen, X. Tang, T. Hirai, Thermoelectric properties of the n-type filled skutterudite Ba_{0.3}Co₄Sb₁₂ doped with Ni, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 3698-3705.
45. M. Puyet, A. Dauscher, B. Lenoir, M. Dehmas, C. Stiewe, E. Müller, J. Hejtmanek, Beneficial effect of Ni substitution on the thermoelectric properties in partially filled Ca_yCo_{4-x}Ni_xSb₁₂ skutterudites, *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 083712.
46. X. Tang, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, Effects of Ce filling fraction and Fe content on the thermoelectric properties of Co-rich Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb₁₂, *J. Mater. Res.* **16** (2001) 837-843.
47. J. Fleurial, A. Borshchevsky, T. Caillat, D.T. Morelli, G.P. Meisner, High figure of merit in Ce-filled skutterudites, *15th International conference on thermoelectrics*, Pasadena, California 1996, 91-95.
48. G.A. Lamberton Jr., S. Bhattacharya, R.T. Littleton, M.A. Kaeser, R.H. Tedstrom, T.M. Tritt, J. Yang, G.S. Nolas, High figure of merit in Eu-filled CoSb₃-based skutterudites, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 598-600.
49. T. He, J. Chen, H.D. Rosenfeld, M.A. Subramanian, Thermoelectric properties of indium-filled skutterudites, *Chem. Mater.* **18** (2006) 759-762.
50. M.A. Subramanian, T. He, J.J. Krajewski, High performance thermoelectric materials and their method of preparation, US7723607 B2, 2010.
51. B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. Williams, Filled skutterudite antimonides: A new class of thermoelectric materials, *Science* **272** (1996) 1325-1328.
52. V.L. Kuznetsov, L.A. Kuznetsova, D.M. Rowe, Effect of partial void filling on the transport properties of Nd_xCo₄Sb₁₂ skutterudites, *J. Phys.-Condens. Mat.* **15** (2003) 5035-5048.

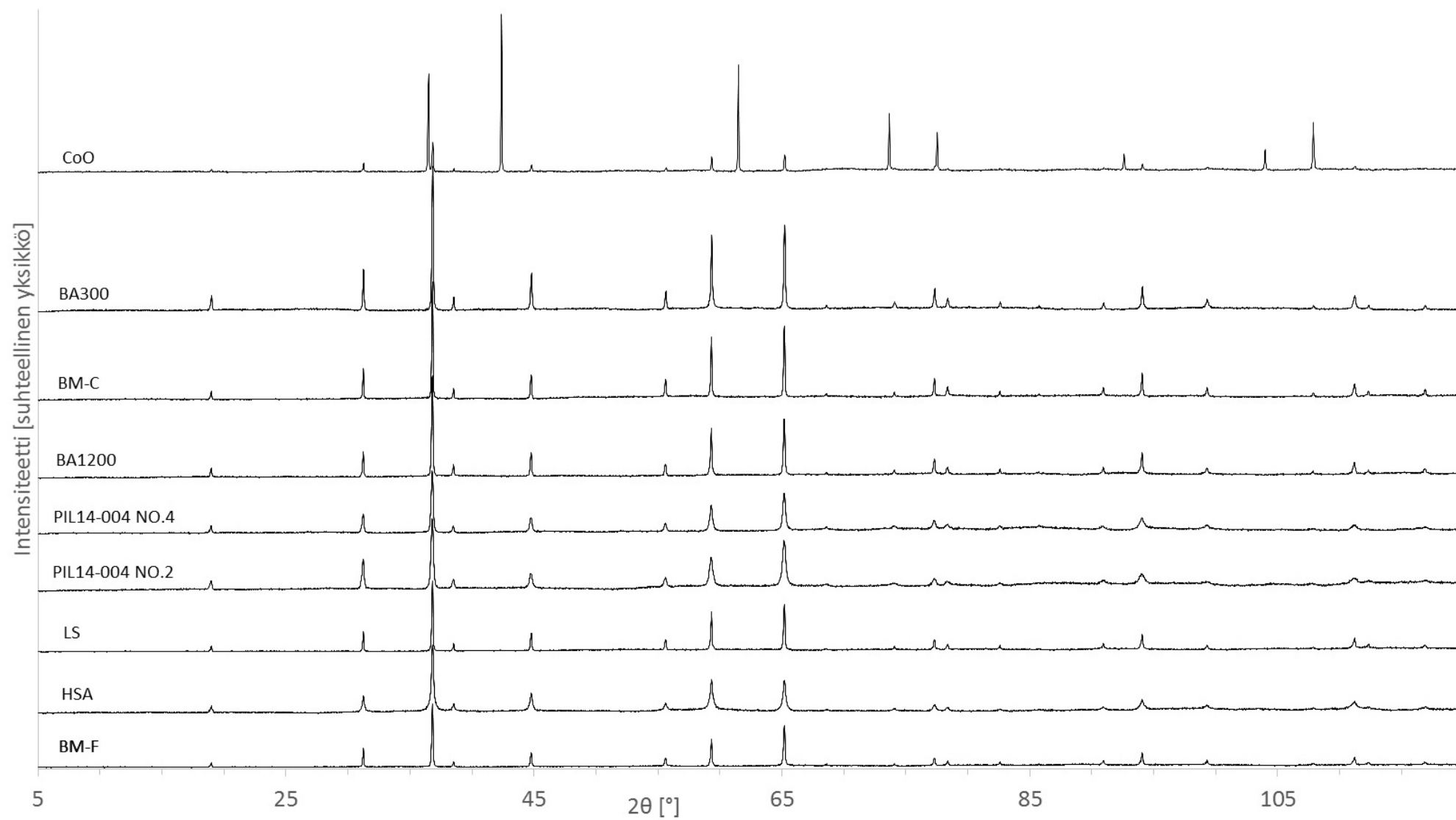
53. B.C. Sales, B.C. Chakoumakos, D. Mandrus, Thermoelectric properties of thallium-filled skutterudites, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 2475-2481.
54. H. Anno, J. Nagao, K. Matsubara, Electronic and thermoelectric properties of $\text{Yb}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$, *21st International conference on thermoelectrics*, Long Beach, California 2002, 56.
55. D. Bérardan, E. Alleno, C. Godart, M. Puyet, B. Lenoir, R. Lackner, E. Bauer, L. Girard, D. Ravot, Improved thermoelectric properties in double-filled $\text{Ce}_{y/2}\text{Yb}_{y/2}\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$ skutterudites, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 033710.
56. Anonymy, Antimony, <http://www.metalprices.com/p/AntimonyFreeChart>, 22.3.2015.
57. C.R. Hammond, Section 4: Properties of the elements and inorganic compounds: The elements, Teoksessa *CRC handbook of chemistry and physics, internet version 2005*, toim. D. Lide R., CRC Press, Boca Raton, FL 2005, ss. 1-36.
58. Anonymy, Calcium carbonate bulk, http://www.alibaba.com/product-detail/Calcium-carbonate-bulk_60044491399.html, 25.3.2015.
59. Anonymy, High purity white calcium oxide 98%, http://www.alibaba.com/product-detail/High-Purity-White-Calcium-Oxide-98-_1597141370.html, 25.3.2015.
60. Anonymy, Planetary ball mill PM 400, <http://www.retsch.com/products/milling/ball-mills/planetary-ball-mill-pm-400/function-features/>, 25.2.2015.
61. M. Miclau, K. Bokinala, N. Miclau, Low-temperature hydrothermal synthesis of the three-layered sodium cobaltite $\text{P3-Na}_x\text{CoO}_2$ ($x \sim 0.60$), *Mater. Res. Bull.* **54** (2014) 1-5.
62. T. Kanasaku, T. Kouda, K. Amezawa, N. Yamamoto, A novel synthetic route of A_xCoO_2 ($\text{A} = \text{Li}$ or Na) through the ion-exchange reaction of CoOOH by the hydrothermal method, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A* **341** (2000) 171-176.
63. K. Rubešová, T. Hlášek, V. Jakeš, D. Sedmidubský, J. Hejtmánek, Bi-Sr-Co-O thermoelectrics prepared by sol-gel methods with modified gel decomposition, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **30** (2012) 012004.
64. L. Zhang, X. Tang, W. Gao, Synthesis and electrical properties of $\gamma\text{-Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ via a citrate sol-gel method with polyethylene glycol 400, *J. Electron. Mater.* **39** (2010) 1429-1432.
65. M.P. Pechini, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, US3330697 A, 1967.
66. K. Rubešová, V. Jakeš, T. Hlášek, P. Vašek, P. Matějka, Gel stabilization in chelate sol-gel preparation of Bi-2223 superconductors, *J. Phys. Chem. Solids* **73** (2012) 448-453.

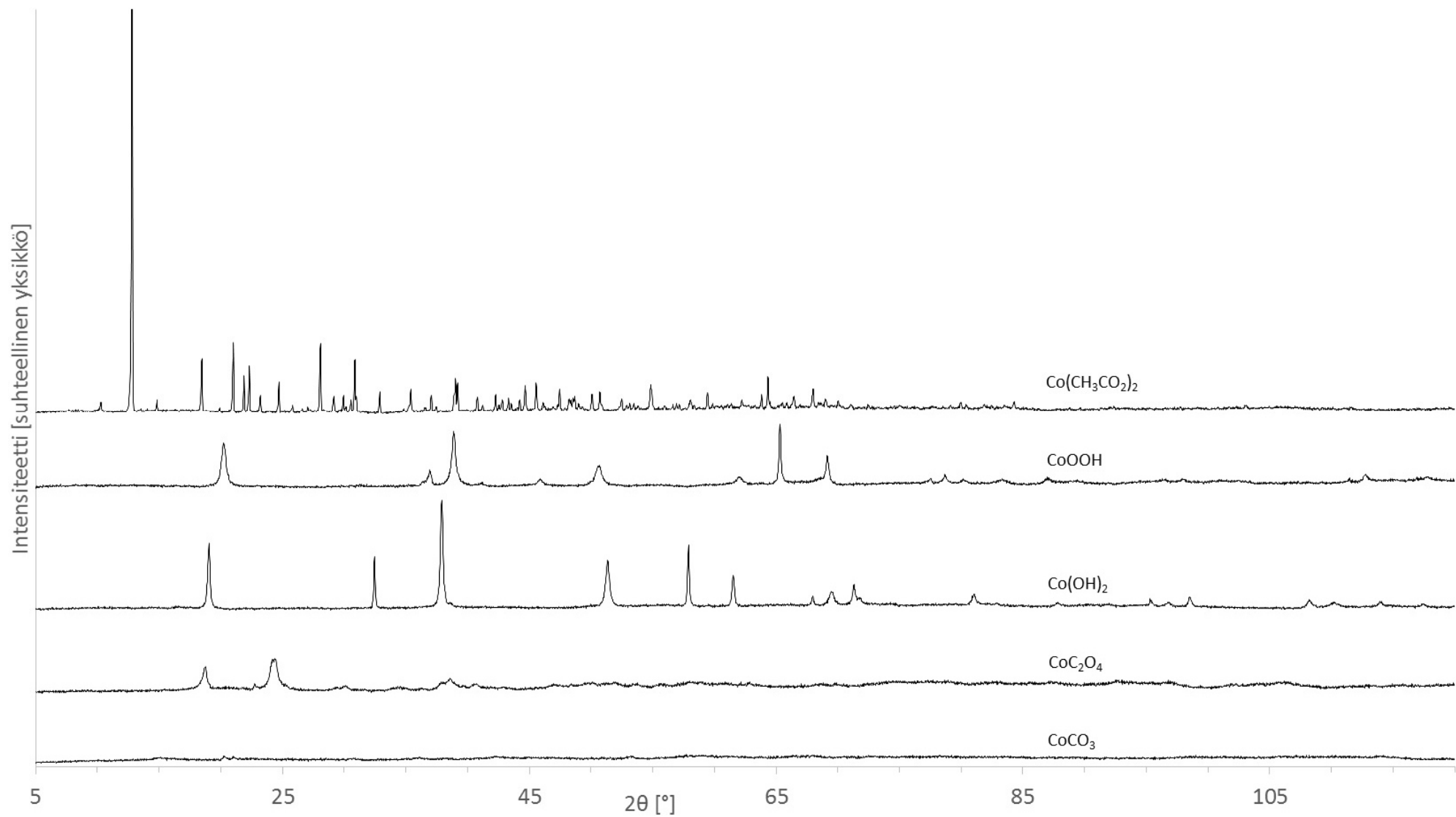
67. O. Van der Biest, J. Kwarciak, D. Dierickx, M. Dhalle, W. Boon, Y. Bruynseraede, Ceramic superconductors synthesized by sol-gel methods, *Physica C* **190** (1991) 119-121.
68. M. Kakihana, "Sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **6** (1996) 7-55.
69. B. Abeles, Lattice thermal conductivity of disordered semiconductor alloys at high temperatures, *Phys. Rev.* **131** (1963) 1906-1911.
70. J. Callaway, H.C. von Baeyer, Effect of point imperfections on lattice thermal conductivity, *Phys. Rev.* **120** (1960) 1149-1154.
71. A.C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, J. Hejtmanek, Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 166-175.
72. I. Matsubara, R. Funahashi, T. Takeuchi, S. Sodeoka, Thermoelectric properties of spark plasma sintered $\text{Ca}_{2.75}\text{Gd}_{0.25}\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 462-465.
73. D.K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, Wiley, 2006, 800 s.
74. L.B. Valdes, Resistivity measurements on germanium for transistors, *Proceedings of the IRE* **42** (1954) 420-427.
75. H. Iwasaki, M. Koyano, H. Hori, Evaluation of the figure of merit on thermoelectric materials by Harman method, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) 6606-6609.
76. A.D. Stuckes, Measurement of thermal conductivity of semiconductors at high temperatures, *Brit. J. Appl. Phys.* **12** (1961) 675-679.
77. G.A. Slack, C. Glassbrenner, Thermal conductivity of germanium from 3°K to 1020°K, *Phys. Rev.* **120** (1960) 782-789.
78. M.J. Assael, M. Dix, K. Gialou, L. Vozar, W.A. Wakeham, Application of the transient hot-wire technique to the measurement of the thermal conductivity of solids, *Int. J. Thermophys.* **23** (2002) 615-633.
79. T.C. Harman, Special techniques for measurement of thermoelectric properties, *J. Appl. Phys.* **29** (1958) 1373-1374.
80. J.L. Haringa, B.A. Cook, Application of hot isostatic pressing for consolidation of n-type silicon-germanium alloys prepared by mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. B* **60** (1999) 137-142.

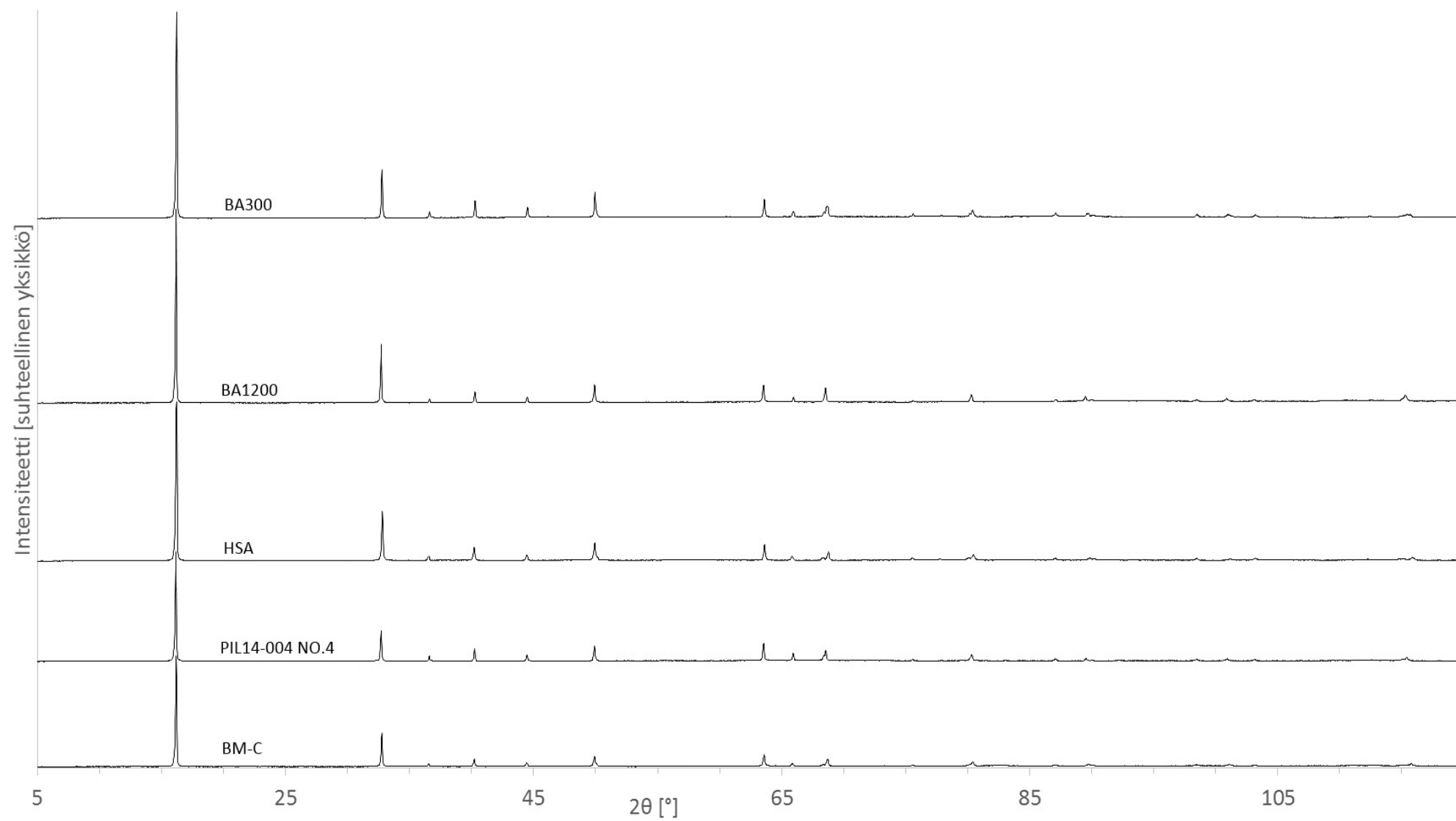
81. D. Kenfaui, G. Bonnefont, D. Chateigner, G. Fantozzi, M. Gomina, J.G. Noudem, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics consolidated by SPS process: Optimisation of mechanical and thermoelectric properties, *Mater. Res. Bull.* **45** (2010) 1240-1249.
82. Y. Liu, Y. Lin, Z. Shi, C. Nan, Z. Shen, Preparation of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and improvement of its thermoelectric properties by spark plasma sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* **88** (2005) 1337-1340.
83. Anonymi, Medium- and large-scale HIP equipment, http://www.kobelco.co.jp/english/machinery/products/ip/product/hip/hip_01.html, 6.1.2015.
84. G. Delaizir, G. Bernard-Granger, J. Monnier, R. Grodzki, O. Kim-Hak, P.-D. Szkutnik, M. Soulier, S. Saunier, D. Goeuriot, O. Rouleau, J. Simon, C. Godart, C. Navone, A comparative study of spark plasma sintering (SPS), hot isostatic pressing (HIP) and microwaves sintering techniques on p-type Bi_2Te_3 thermoelectric properties, *Mater. Res. Bull.* **47** (2012) 1954-1960.
85. Anonymi, Thermoelectric modules, http://www.flinkenberg.fi/electronics/material/ferrotec/ferrotec_thermoelectric.pdf, 8.3.2015.
86. T. Hogan, A. Downey, J. Short, J. D'Angelo, C. Wu, E. Quarez, J. Androulakis, P.F.P. Poudeu, J. Sootsman, D. Chung, M.G. Kanatzidis, S.D. Mahanti, E. Timm, H. Schock, F. Ren, J. Johnson, E. Case, Nanostructured thermoelectric materials and high-efficiency power-generation modules, *J. Electron. Mater.* **36** (2007) 704-710.
87. J. D'Angelo, J.L. Short, A.D. Downey, M.A. Pajor, T.P. Hogan, D.-Y. Chung, M.G. Kanatzidis, E. Timm, H. Schock, Investigation of low resistance contacts to Pb-Sb-Ag-Te (LAST) materials for module fabrication, *Mater. Res. Soc. Symp. P* **886** (2006) 317-322.
88. Anonymi, Technology, <http://micropelt.com/technology.php>, 6.2.2015.
89. Anonymi, Thermoelectric module seal options, <https://thermal.ferrotec.com/products/thermal/modules/teSeal>, 8.3.2015.
90. B. Qian, Z. Shen, Laser sintering of ceramics, *J. Asian Ceram. Soc.* **1** (2013) 315-321.
91. Anonymi, EverGen PowerStrap | II-VI marlow, <http://www.marlow.com/power-generators/evergen-power-strap.html>, 8.3.2015.
92. H.J. Goldsmid, Thermoelectric modules and their application, Teoksessa *Introduction to thermoelectricity*, toim. R. Hull, R.M. Osgood, J. Parisi, H. Warlimont, Springer, Heidelberg 2010, ss. 167-189.

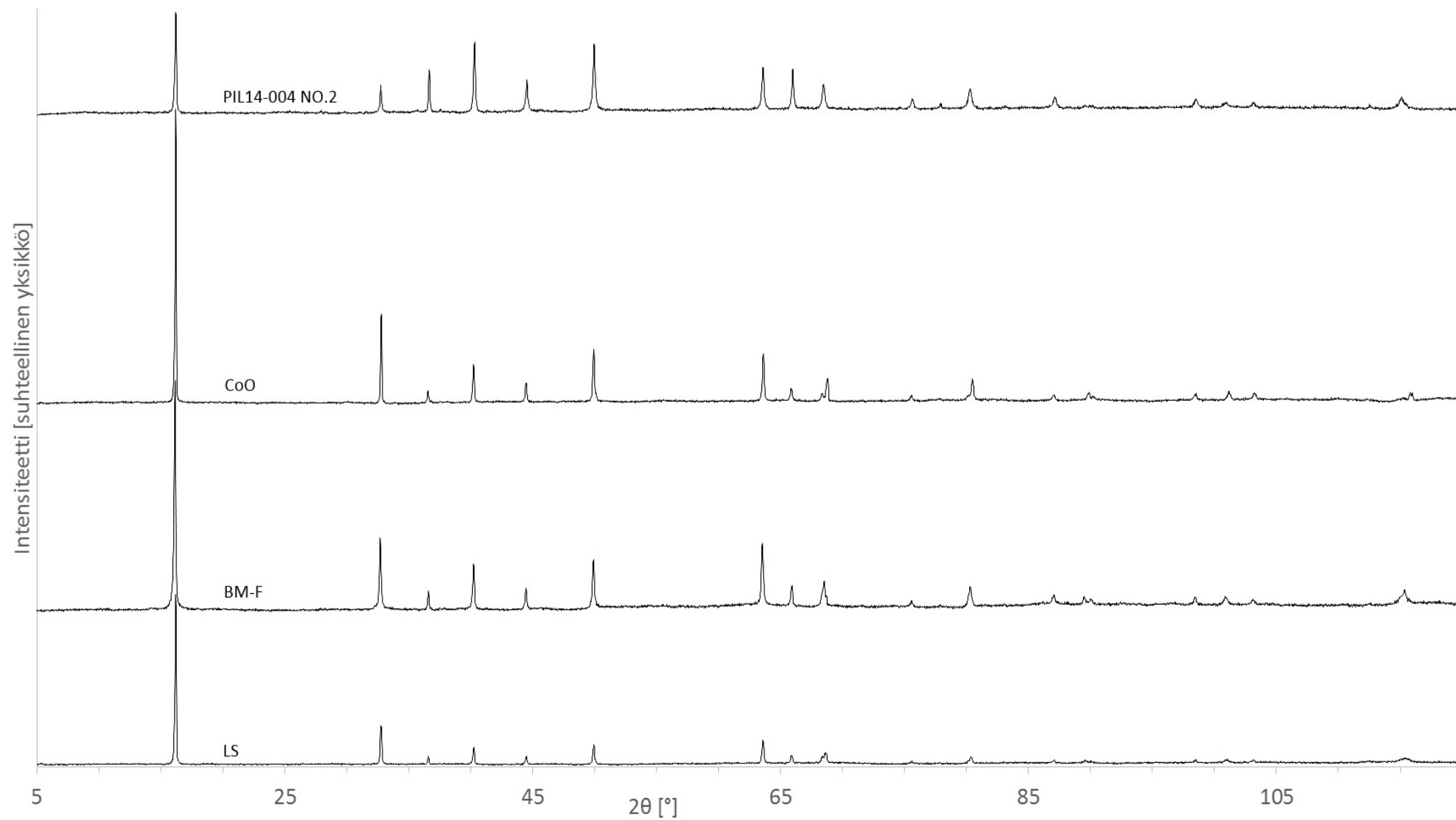
93. G.J. Snyder, T.S. Ursell, Thermoelectric efficiency and compatibility, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 148301.
94. Anonymi, Products, <https://thermal.ferrotec.com/products/thermal/modules/deepcooling/>, 6.2.2015.
95. Anonymi, Thermoelectric markets served, <http://www.marlow.com/industries.html>, 29.9.2014.
96. H. Zervos, Successful commercial Energy Harvesting deployments in Wearables, Industrial Controls, Transportation, Medicine, Handhelds, Fitness and Building Controls, *Applied power electronics conference and exposition*, Fort Worth, Texas 2014, 1-33.
97. Anonymi, Energy harvesting market by technology, application & geography - global forecast & analysis (2012-2017), <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/energy-harvesting-market-734.html>, 19.2.2015.
98. M. Rossi, L. Rizzon, M. Fait, R. Passerone, D. Brunelli, Energy neutral wireless sensing for server farms monitoring, *IEEE Journal on Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems* **4** (2014) 324-334.
99. Z. Yang, L. Ci, J.A. Bur, S. Lin, P.M. Ajayan, Experimental observation of an extremely dark material made by a low-density nanotube array, *Nano Lett.* **8** (2008) 446-451.
100. J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B* **192** (1993) 55-69.
101. T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum, toim. R. Delhez, E.J. Mittenmeijer, *Proceedings of the seventh european powder diffraction conference (EPDIC 7)*, Trans Tech Publications, Barcelona, Spain 2000, 378118-123.
102. D.C. Harris, 27 gravimetric and combustion analysis, Teoksessa *Quantitative chemical analysis*, W.H. Freeman and Company, New York 2007, ss. 628-640.
103. R.E. Bentley, Chapter 2. materials, Teoksessa *Handbook of temperature measurement vol. 3: The theory and practice of thermoelectric thermometry*, Springer, Singapore 1998, ss. 31.
104. N. Cusack, P. Kendall, The absolute scale of thermoelectric power at high temperature, *P. Phys. Soc.* **72** (1958) 898-901.
105. Q. Huang, B. Khaykovich, F.C. Chou, J.H. Cho, J.W. Lynn, Y.S. Lee, Structural transition in Na_xCoO_2 with x near 0.75 due to Na rearrangement, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 134115.

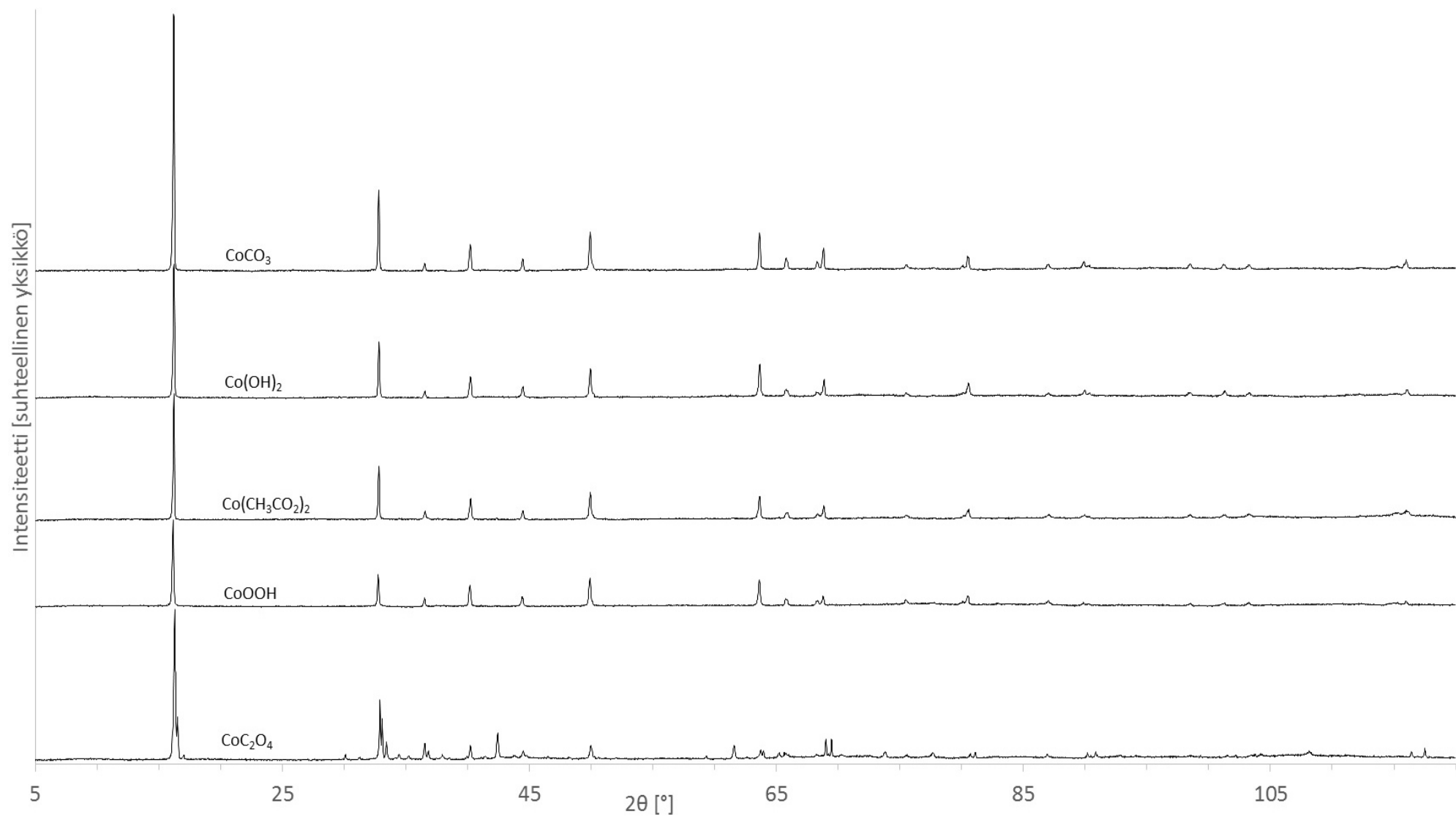
106. D.C. Harris, 15 electrodes and potentiometry, Teoksessa *Quantitative chemical analysis*, W.H. Freeman and Company, New York 2007, ss. 298-326.
107. D.C. Harris, 12 EDTA titrations, Teoksessa *Quantitative chemical analysis*, W.H. Freeman and Company, New York 2007, ss. 228-249.
108. Y. Miyazaki, K. Kudo, M. Akoshima, Y. Ono, Y. Koike, T. Kajitani, Low-temperature thermoelectric properties of the composite crystal $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3.34}]_{0.614}[\text{CoO}_2]$, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2** **39** (2000) L531-L533.
109. M. Tahashi, T. Tanimoto, H. Goto, M. Takahashi, T. Ido, Sintering temperature dependence of thermoelectric performance and crystal phase of calcium cobalt oxides, *J. Am. Ceram. Soc.* **93** (2010) 3046-3048.
110. I. Matsubara, R. Funahashi, M. Shikano, K. Sasaki, H. Enomoto, Cation substituted $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_x\text{CoO}_2$ films and their thermoelectric properties, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 4729-4731.
111. S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, H. Yamada, High temperature thermoelectric properties of oxide $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$, *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 1659-1660.

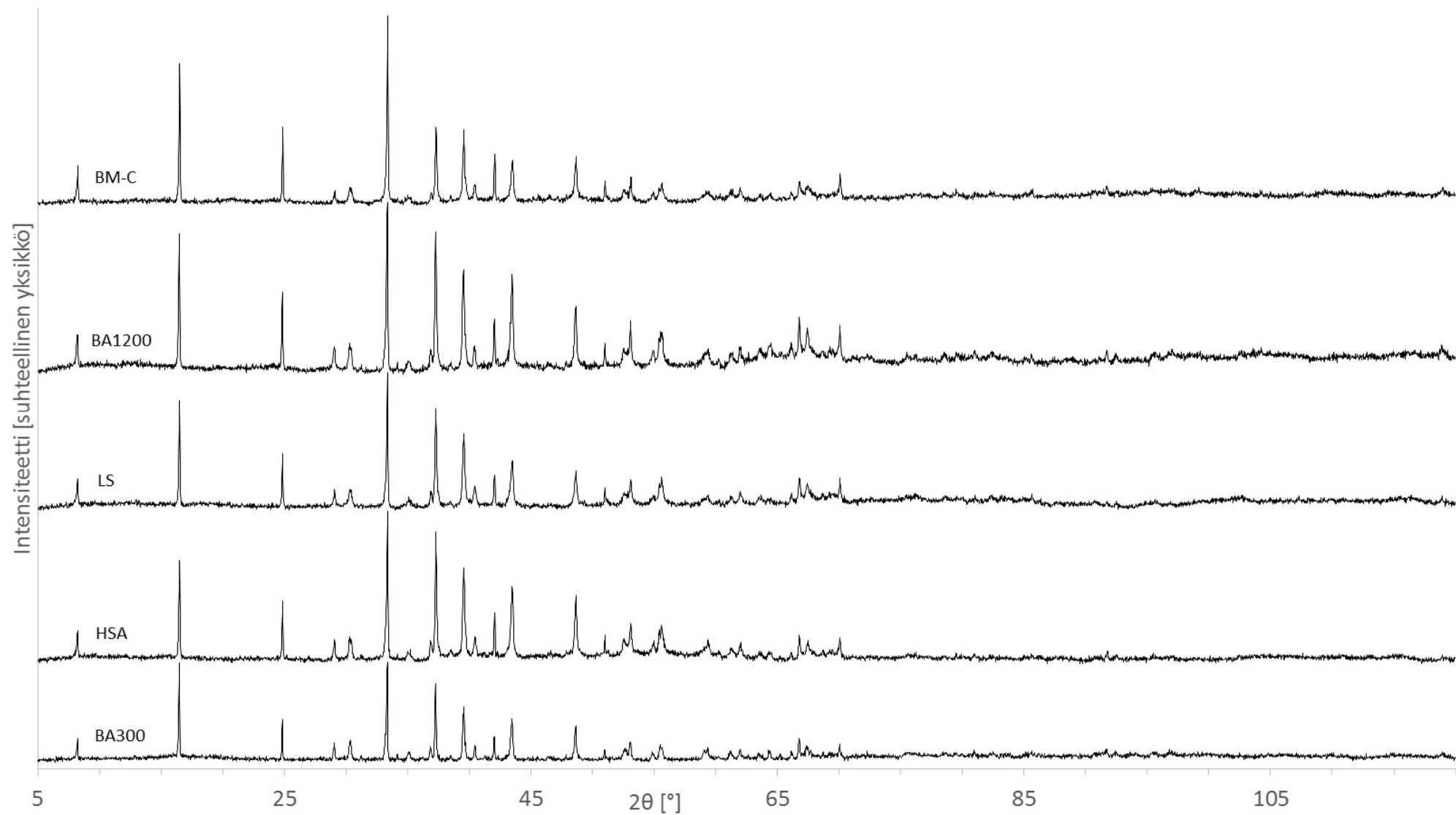


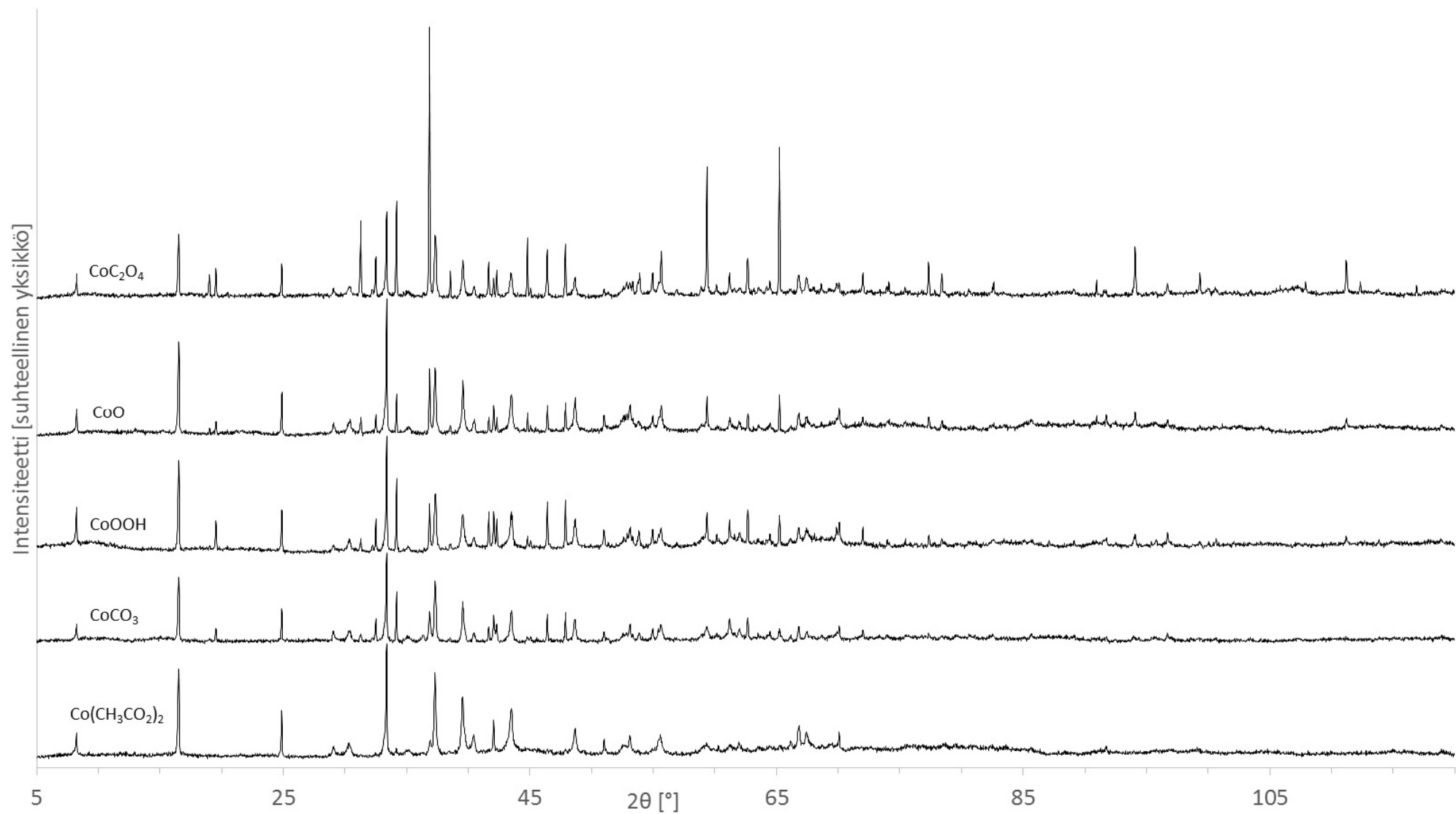


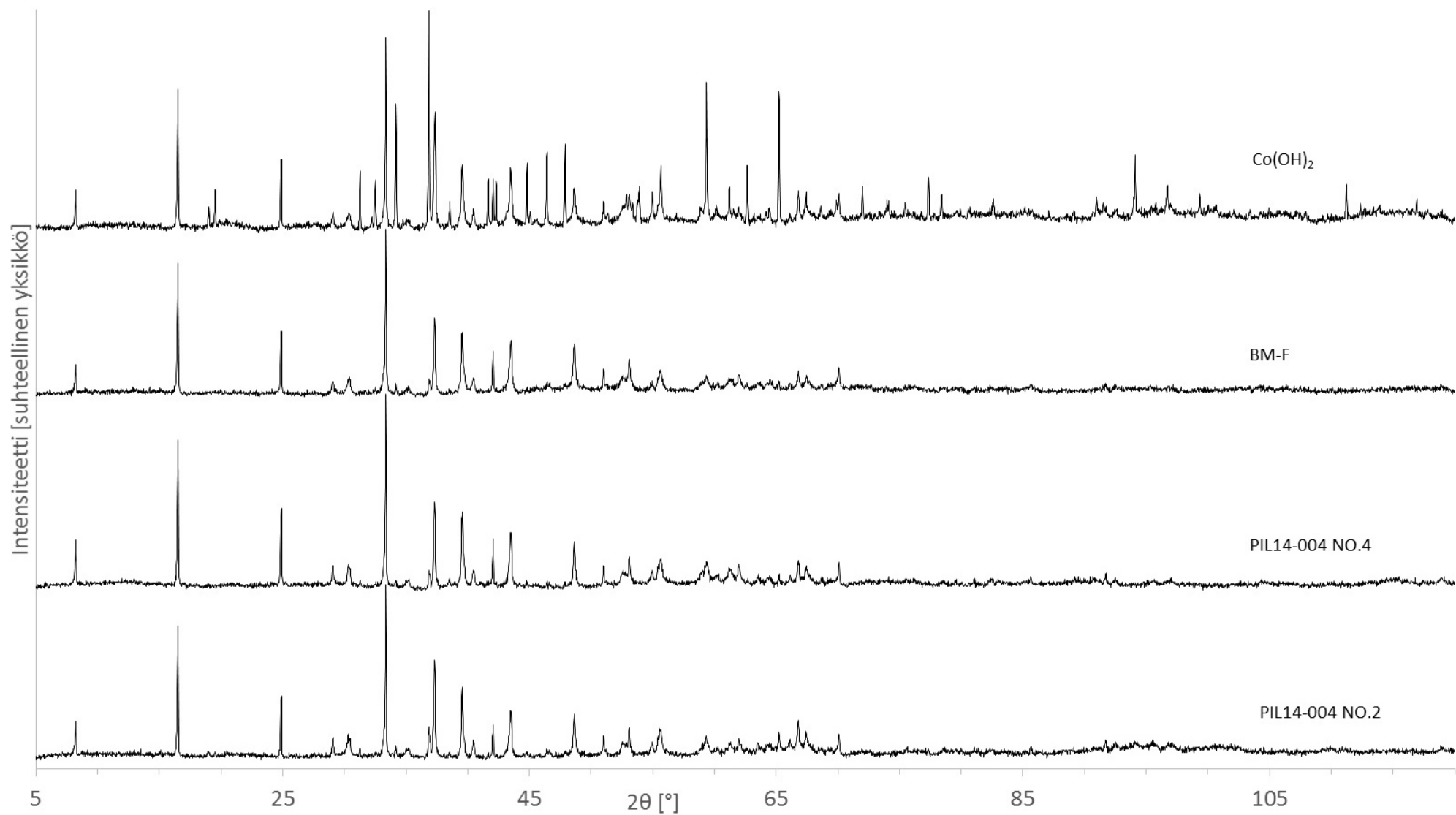


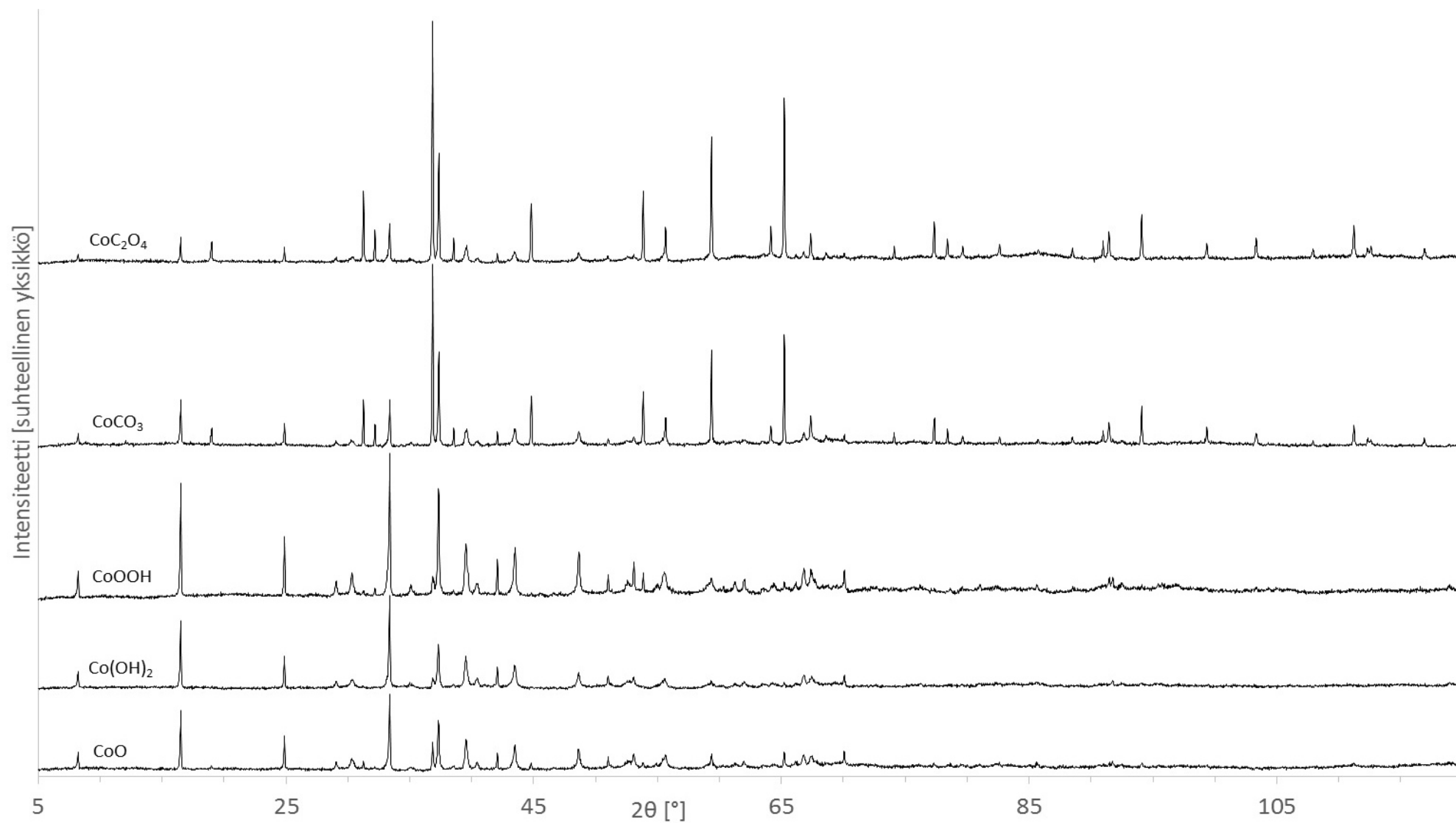












Seebeck-kerroin α [$\mu\text{V/K}$]

Na_xCoO_2	BA300	BA1200	HSA	LS	BM-C	BM-F	PIL2	PIL4	CoCO_3	CoO	CoOOH	Co(OH)_2	$\text{Co(CH}_3\text{CO}_2)_2$	CoC_2O_4
25 °C	93,9	114,9	102,2	108,1	80,8	70,6	89,3	101,2	114,2	88,8	112,8	112,0	96,8	110,1
50 °C	100,2	124,6	110,5	114,9	89,8	70,2	99,2	103,9	125,6	101,9	115,6	120,6	105,3	121,6
100 °C	99,2	127,1	101,3	110,1	94,9	73,5	100,8	108,5	120,8	98,0	118,1	119,9	111,7	119,7
$[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_{0,62}\text{CoO}_2$	BA300	BA1200	HSA	LS	BM-C	BM-F	PIL2	PIL4	CoCO_3	CoO	CoOOH	Co(OH)_2	$\text{Co(CH}_3\text{CO}_2)_2$	CoC_2O_4
25 °C	155,9	132,2	166,4	185,0	183,2	174,6	175,0	194,0	240,0	193,4	256,8	199,1	181,6	200,7
50 °C	162,4	147,0	173,4	198,7	208,8	188,4	191,9	197,7	209,9	215,6	278,6	238,6	199,2	210,9
100 °C	164,0	136,5	164,6	200,1	191,7	181,1	190,8	193,7	204,9	201,1	266,3	221,1	199,5	209,4

Tehoteijä (power factor) α^2/ρ [$\mu\text{W/K}^2\text{m}$]

Na_xCoO_2	BA300	BA1200	HSA	LS	BM-C	BM-F	PIL2	PIL4	CoCO_3	CoO	CoOOH	Co(OH)_2	$\text{Co(CH}_3\text{CO}_2)_2$	CoC_2O_4
25 °C	73,5	40,0	22,0	20,3	15,0	50,9	81,4	53,3	9,8	61,6	131,2	120,6	90,1	118,8
50 °C	77,8	46,8	24,7	22,4	17,6	47,4	93,7	53,4	11,3	75,2	127,3	128,7	99,0	134,4
100 °C	67,9	44,1	19,6	19,2	18,2	47,0	87,6	54,3	9,9	62,0	116,2	113,2	96,7	113,7
$[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_{0,62}\text{CoO}_2$	BA300	BA1200	HSA	LS	BM-C	BM-F	PIL2	PIL4	CoCO_3	CoO	CoOOH	Co(OH)_2	$\text{Co(CH}_3\text{CO}_2)_2$	CoC_2O_4
25 °C	28,2	17,7	30,7	44,7	34,4	41,0	13,2	29,0	17,3	22,5	38,6	7,9	42,3	6,0
50 °C	30,3	21,7	32,9	51,1	44,3	47,3	15,7	29,9	13,2	27,9	44,7	11,6	50,2	6,6
100 °C	30,9	18,5	29,5	51,5	37,3	43,8	15,7	28,9	12,8	24,4	40,6	10,3	49,8	6,6

Sähkönjohtavuus σ [S/cm]

Na_xCoO_2	BA300	BA1200	HSA	LS	BM-C	BM-F	PIL2	PIL4	CoCO_3	CoO	CoOOH	Co(OH)_2	$\text{Co(CH}_3\text{CO}_2)_2$	CoC_2O_4
25 °C	83,3	30,3	21,1	17,4	23,0	102,0	102,0	52,1	7,5	78,1	103,1	96,2	96,2	98,0
50 °C	77,5	30,1	20,2	17,0	21,9	96,2	95,2	49,5	7,2	72,5	95,2	88,5	89,3	90,9
100 °C	69,0	27,3	19,1	15,8	20,2	87,0	86,2	46,1	6,8	64,5	83,3	78,7	77,5	79,4
$[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_{0,62}\text{CoO}_2$	BA300	BA1200	HSA	LS	BM-C	BM-F	PIL2	PIL4	CoCO_3	CoO	CoOOH	Co(OH)_2	$\text{Co(CH}_3\text{CO}_2)_2$	CoC_2O_4
25 °C	11,6	10,1	11,1	13,1	10,2	13,4	4,3	7,7	3,0	6,0	5,9	2,0	12,8	1,5
50 °C	11,5	10,0	11,0	12,9	10,2	13,3	4,3	7,7	3,0	6,0	5,8	2,0	12,7	1,5
100 °C	11,5	9,9	10,9	12,9	10,2	13,4	4,3	7,7	3,0	6,0	5,7	2,1	12,5	1,5